

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marija Barta

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

doc. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

doc. dr. sc. Hrvoje Cajner, dipl. ing.

Student:

Marija Barta

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorima, doc. dr. sc. Hrvoju Juretiću i doc. dr. sc. Hrvoju Cajneru na stručnim savjetima i pomoći tijekom izrade rada.

Zahvaljujem kolegama, Goranu Smoljaniću, mag. ing. mech te laborantu Marku Skozritu na pomoći oko izvođenja laboratorijskih eksperimenata.

Zahvaljujem Hrvatskim vodama na pomoću u ovom istraživanju i to posebno voditeljici Glavnog vodnogospodarskog laboratorija Hrvatskih voda dr. sc. Draženki Stipaničev i organizatoru rada u službi za instrumentalna ispitivanja Siniši Repecu, kem. teh.

Marija Barta



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Marija Barta** Mat. br.: 0035179771

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Optimiranje razgradnje prirodnih organskih tvari postupcima temeljenim na primjeni UV zračenja**
Naslov rada na engleskom jeziku: **Optimization of natural organic matter degradation by UV-based processes**
Opis zadatka:

Prirodne organske tvari (POT) složena su smjesa organskih spojeva prisutnih u svim prirodnim vodama. Njihova sveprisutnost u vodenom okolišu uzrok je brojnih problema u pripremi vode za ljudsku potrošnju među kojima se posebno ističe povećana potrošnja koagulanata i sredstava za dezinfekciju praćena povećanim stvaranjem mulja i dezinfekcijskih nusprodukata.

Napredni oksidacijski postupci (NOP) sve više se primjenjuju za razgradnju organskih spojeva u vodi, a među njima postupci temeljeni na primjeni UV zračenja privlače posebnu pozornost zbog relativno niske cijene i jednostavnog rukovanja.

U novije vrijeme sve više se primjenjuju modeli pokusa iz područja metodologije odzivne površine (engl. *response surface methodology* – RSM) kojima se omogućuje kako analiza utjecaja glavnih faktora tako i njihovih interakcija na promatrani odziv, osiguravajući pri tome adekvatnu podlogu za optimizaciju.


U teorijskom dijelu ovog rada potrebno je obraditi porijeklo, sastav i osnovne karakteristike prirodnih organskih tvari u vodi, opisati surogatne parametre za njihovu kvantifikaciju, prikazati osnove naprednih oksidacijskih postupaka koji se temelje na primjeni UV zračenja i teorijske aspekte RSM-a.

U eksperimentalnom dijelu potrebno je odabrati odgovarajući plan pokusa čijom provedbom će za predmetnu vodu biti moguće odrediti optimalne vrijednosti parametara (vrsta NOP-a, pripadajuće doze i pH-vrijednost) pri kojima se postižu maksimalne vrijednosti odziva (uklanjanje POT-a). Kod planiranja i analize rezultata pokusa koristit će se programski paket *Design Expert*.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.

Zadatak zadao: 
doc. dr. sc. Hrvoje Juretić

doc. dr. sc. Hrvoje Jajner 

Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datumi obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić 

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VIII
SUMMARY	IX
1 UVOD	1
2 PRIRODNE ORGANSKE TVARI.....	3
2.1 Porijeklo prirodnih organskih tvari u vodi	3
2.2 Surogatni parametri.....	5
2.2.1 Ukupni organski ugljik (UOU) i otopljeni organski ugljik (OOU)	5
2.2.2 UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija (SUVA)	7
2.2.3 Raspodjela molekulskih masa	7
2.2.4 Biorazgradive organske tvari.....	8
2.2.5 Frakcionacijska izolacija na sintetskim smolama	9
3 DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI	10
3.1 Trihalometani	11
3.2 Halooctene kiseline	11
4 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI	13
4.1 Ultraljubičasto (UV) zračenje.....	14
4.2 UV/H ₂ O ₂ postupak.....	16
5 PLANIRANJE POKUSA.....	19
5.1 One-factor-at-a-time metoda	19
5.2 Faktorski planovi pokusa	22
5.3 Metoda odzivne površine	26
6 EKSPERIMENTALNI DIO	32
6.1 Karakterizacija parametara.....	32
6.1.1 Predmetna voda.....	32
6.1.2 Vodikov peroksid.....	35
6.2 Laboratorijski eksperimentalni sustav i mjerna oprema	36
6.2.1 UV reaktor	36
6.2.2 UV-Vis spektrofotometar	40
6.2.3 Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator	41
6.3 Eksperimentalni postupak	42
6.3.1 Preliminarni pokusi	43
6.4 Potrošnja električne energije potrebna za smanjenje koncentracije onečišćivala za jedan red veličine (E_{EO})	44
7 REZULTATI I RASPRAVA.....	46
8 ZAKLJUČAK.....	62

LITERATURA.....	63
PRILOZI	66

POPIS SLIKA

Slika 1.	Predložena struktura huminske kiseline prema [11]	4
Slika 2.	Klasifikacija organskih tvari u vodi	6
Slika 3.	Prikaz dijagrama OFAT metode	21
Slika 4.	Prikaz dijagrama planova pokusa.....	21
Slika 5.	Prikaz 2 ² faktorskog plana pokusa	23
Slika 6.	Faktorski plan pokusa na dvije razine bez interakcije.....	23
Slika 7.	Faktorski plan pokusa na dvije razine s interakcijom	25
Slika 8.	Faktorski plan pokusa bez interakcije i s interakcijom	26
Slika 9.	Primjer odzivne površine u prostornom dijagramu i iste u konturnom dijagramu	28
Slika 10.	Primjeri prostornih dijagrama modela prvog (lijevo) i drugog reda (desno) s pripadajućim konturnim dijagramima	29
Slika 11.	Centralno kompozitni plan pokusa za dva faktora.....	30
Slika 12.	Shematski prikaz procesa izolacije SRNOM-a reverznom osmozom	33
Slika 13.	UV reaktor	37
Slika 14.	Eksperimentalno određivanje fluksa fotona UV-C svjetiljke	40
Slika 15.	UV-VIS spektrofotometar (HP 8453)	41
Slika 16.	Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator (Shimadzu TOC-V _{CPH})	42
Slika 17.	Dijagram optimiranja doze H ₂ O ₂ za maksimalni ΔNPOC	46
Slika 18.	Dijagram optimiranja doze DOC-a za maksimalni ΔNPOC	47
Slika 19.	Shema centralno kompozitnog plana glavnog pokusa	49
Slika 20.	Prikaz odzivne površine modela	52
Slika 21.	Prikaz dijagrama interakcija	53
Slika 22.	Izravna UV fotoliza	54
Slika 23.	Pokušaj oksidativne razgradnje POT-a	55
Slika 24.	Ukupni ionski kromatogram	57
Slika 25.	Kromatogram svih nađenih i potvrđenih razgradnih produkata	58
Slika 26.	MS/MS spektri miristoleinske kiseline snimljeni pri kolizijskim energijama 10, 20, 40 eV	58
Slika 27.	MS/MS spektri 13,14-dihidro-prostaglandin F1α snimljeni pri kolizijskim energijama 10, 20, 40 eV	59
Slika 28.	MS/MS spektri miristinska kiselina snimljeni pri kolizijskim energijama 10, 20, 40 eV	60
Slika 29.	Kinetika razgradnje POT-a primjenom UV/H ₂ O ₂ postupka.....	61

POPIS TABLICA

Tablica 1. Uobičajene frakcije POT-a i odgovarajući rasponi molekulskih masa	9
Tablica 2. Parametri IHSS referentnog materijala 1R101N, prikupljenog 1999. godine	34
Tablica 3. Kinetika fotolize vodene otopine H_2O_2 i određivanje fluksa fotona UV-C svjetiljke.....	39
Tablica 4. Vrijednosti koncentracija prvog dijela preliminarnih pokusa.....	43
Tablica 5. Vrijednosti koncentracija drugog dijela preliminarnih pokusa.....	44
Tablica 6. Plan glavnog pokusa.....	48
Tablica 7. Rezultati glavnog pokusa.....	50
Tablica 8. Analiza varijance (ANOVA) za razgradnju prirodne organske tvari.....	51
Tablica 9. Vrijednosti verifikacija	53
Tablica 10. Pregled nađenih i potvrđenih razgradnih produkata	57

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
G	mS/cm	el. Vodljivost
TOC	mg/L	ukupni organski ugljik
γ	mg/L	Koncentracija
V	L	Volumen
A	cm ⁻¹	Apsorbancija
ε	L mol ⁻¹ cm ⁻¹	molarni apsorpcijski koeficijent
c	mol L ⁻¹	koncentracija tvari u otopini
l	cm	duljina puta svjetlosti kroz uzorak
M	mg mol ⁻¹	molarna masa
h	J s	Planckova konstanta
c	m s ⁻¹	brzina svjetlosti u vakuumu
λ	nm	valna duljina svjetlosti
ε	-	čista pogreška
β	-	član u regresijskoj funkciji
x_n	-	točka eksperimentalnog prostora
k	-	broj faktora
n_c	-	broj ponavljanja centralne točke
F	-	broj faktorskih stanja pokusa
α	-	udaljenosti aksijalnih točaka
N	-	broj pokusa
I_0	einstein L ⁻¹ s ⁻¹	intenzitet UV svjetiljke
I	einstein L ⁻¹ s ⁻¹	intenzitet svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak
P_0	einstein s ⁻¹	fluks fotona
ϕ	-	kvantno iskorištenje
f	-	intenzitet svjetlosti kojeg apsorbira odabrani aktinometar
C	mol L ⁻¹	koncentracija aktinometrijskog spoja
E_{EO}	kWh m ⁻³ red ⁻¹	potrošnja električne energije potrebna za smanjenje koncentracije onečišćivala za jedan red veličine
P	kW	snaga
t	min	vrijeme reakcije

k_1'	min^{-1}	konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda
NOP		napredni oksidacijski postupci (engl. <i>advanced oxidation processes – AOPs</i>)
POT		prirodne organske tvari (engl. <i>natural organic matter – NOM</i>)
OOU		otopljeni organski ugljik (engl. <i>dissolved organic carbon – DOC</i>)
UV ₂₅₄		UV apsorbancija pri valnoj duljini 254 nm
SUVA		specifična UV apsorbancija (engl. <i>specific UV absorbance</i>)
HOA		hidrofobna kiselina (engl. <i>hydrophobic acid</i>)
DNP		dezinfekcijski nusprodukti (engl. <i>disinfection byproducts – DBPs</i>)
UOU		ukupni organski ugljik (engl. <i>total organic carbon – TOC</i>)
MWD		raspodjela molekulskih masa (engl. <i>molecular weight distribution</i>)
BOM		biorazgradive organske tvari (engl. <i>biodegradable organic matter</i>)
DOM		otopljene organske tvari (engl. <i>dissolved organic matter</i>)
SOU		suspendirani organski ugljik (engl. <i>particulate organic carbon – POC</i>)
SEC		kromatografija isključenjem po veličini (engl. <i>size exclusion chromatography</i>)
DBPfp		potencijal za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata (engl. <i>disinfection byproduct formation potential</i>)
BOT		biorazgradive organske tvari
BOOU		biorazgradivi otopljeni organski ugljik (engl. <i>biodegradable dissolved organic carbon – BDOC</i>)
AOU		asimilirani organski ugljik (engl. <i>assimilable organic carbon – AOC</i>)
THM		trihalometani (engl. <i>trihalomethanes</i>)
HAA		halooctene kiseline (engl. <i>haloacetic acids</i>)
GAC		filtar s aktivnim ugljenom u granulama (engl. <i>granular activated carbon</i>)
BAC		filtar s biološki aktivnim ugljenom (engl. <i>biological activated carbon</i>)
UV		ultraljubičasto (eng. <i>ultraviolet</i>)
NDIR		nedisperzijski infracrveni (engl. <i>non-dispersive infrared</i>)
TC		ukupni ugljik (engl. <i>total carbon</i>)
NPOC		engl. <i>non-purgeable organic carbon</i>
RSM		metoda odzivne površine (engl. <i>response surface methodology</i>)
DOE		plan pokusa (eng. <i>Design of Experiments</i>)
EVOP		engl. <i>Evolutionary Operation</i>

OFAT	Jedan faktor u vremenu (engl. <i>One-factor-at-a-time</i>)
CCD	centralno kompozitni plan pokusa (engl. <i>Central composite design</i>)
CCF	plošno centrirani kompozitni plan pokusa (engl. <i>Face centered composite design</i>)
BBD	engl. <i>Box-Behnken</i>
SRNOM	engl. <i>Suwannee River Natural Organic Matter</i>
IHSS	engl. <i>International Humic Substances Society</i>
PCDL	engl. <i>personal compound database and library</i>

SAŽETAK

Ovim radom istraživana je optimizacija razgradnje prirodnih organskih tvari postupkom UV/H₂O₂ pomoću faktorskog plana pokusa i metode odzivne površine. Istraživanje se provodilo na modelnoj vodi te se pratio utjecaj promjene sadržaja otopljenog organskog ugljika i doze vodikovog peroksida na stupanj uklanjanja otopljenog organskog ugljika pri konstantnoj pH vrijednost. Faktorskim planom pokusa ispitan je plan glavnog pokusa, a metodom odzivne površine su se prikazali rezultati procesa. Za analizu rezultata koristio se programski paket Design Expert 7. Dobivenom regresijskom funkcijom modela prikazani su rezultati maksimalnog uklanjanja otopljenog organskog ugljika. Prema rezultatima, pri sadržaju otopljenog organskog ugljika od oko 8 mg/L te uz primjenu doze H₂O₂ od približno 250 mg/L postignuta je maksimalna razgradnja od oko 34%.

Ključne riječi: prirodne organske tvari, napredni oksidacijski postupci, hidroksilni radikali, UV zračenje, vodikov peroksid, faktorski plan pokusa, metoda odzivne površine

SUMMARY

The purpose of this study was to investigate the optimization of natural organic matter degradation by UV/H₂O₂ process using a factorial design of experiment and a response surface method. The research was performed on model water and the influence of variable concentration of dissolved organic carbon and hydrogen peroxide dosage on the removal degree of dissolved organic carbon at a constant pH was investigated. The process was optimized by design of experiment and response surface methodology. Design Expert Software version 7 was used for developing and evaluating the experimental design. According to the results, with a dissolved organic carbon concentration of around 8 mg/L and hydrogen peroxide dosage less than 250 mg/L, the maximum degradation of about 34 % was achieved.

Key words: natural organic matter, advanced oxidation processes, hydroxyl radicals, UV radiation, hydrogen peroxide, factorial design of experiment, response surface method

1 UVOD

Voda je sastavni dio svega života na planetu Zemlji. Najznačajniji izvor pitke vode su podzemne vode, međutim, za vodoopskrbu je osim upotrebljive količine podzemnih voda, potrebno i da njihova kvaliteta bude odgovarajuća [1]. Kvaliteta vode može biti ugrožena prisustvom novih onečišćivala, povećanjem koncentracije onečišćivala te sezonskim ili dnevnim promjenama u izvorima vode [2].

U posljednjih 10–20 godina povećala se koncentracija prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama [3]. Prirodne organske tvari su složeni spojevi, različitog molekulskog sastava i veličina [4]. Prisutnost prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama, kao posljedica hidrološkog ciklusa, uzrokuje brojne probleme u pripremi pitke vode koji između ostalog uključuju pogoršanje organoleptičkih svojstava vode, povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava, povećano stvaranje kompleksa s teškim metalima kao i pojačanu adsorpciju organskih zagađivala (npr. pesticida) [5].

Poznato je da se upotrebom konvencionalnih tehnoloških postupaka obrade vode (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, oksidacija primjenom klora, ozona i kalijevog permanganata, biološka filtracija) ne mogu učinkovito ukloniti prirodne organske tvari te se uz povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava, javlja povećano nastajanje mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata kao i biološko obraštanje u distribucijskim sustavima. Stoga se u novije vrijeme, pod djelovanjem sve strožih zakonskih regulativa, nameće potreba za pronalaskom i razvojem novih alternativnih postupaka obrade vode među kojima su i napredni oksidacijski postupci (engl. *advanced oxidation processes* – AOPs). Napredni oksidacijski postupci (NOP) temelje se na generiranju vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala, prikladnih za uklanjanje prekursora dezinfekcijskih nusprodukata tj. za razgradnju organskih spojeva u vodi.

Osim toga, u novije vrijeme primjenjuju se sve više faktorski planovi pokusa u laboratorijskim ispitivanjima kako bi se istražio utjecaj promjena različitih ulaznih faktora na izlazni (odzivni) faktor, a sve u svrhu smanjenja broja izvođenja pokusa potrebnih za procjenu rezultata i time smanjenja vremena trajanja i financijskih troškova pokusa. Pri tome se uz analizu značajnosti utjecaja faktora ispituje i značajnost njihovih interakcija.

Motiv za izradu ovog rada bio je nastavak ispitivanja učinkovitosti naprednog oksidacijskog postupka UV/H₂O₂ na razgradnju prirodnih organskih spojeva u vodi, koje je provedeno u

sklopu završnog rada pod naslovom „Razgradnja prirodnih organskih tvari u vodi UV/H₂O₂ postupkom“. Ispitivanja su se vršila promjenom jednog ulaznog faktora – koncentracije vodikovog peroksida, dok su se ostali faktori držali konstantnima te se pojednostavljenim prikazom rezultata tražila optimalna koncentracija vodikovog peroksida za razgradnju prirodne organske tvari. Za potrebe nastavka istraživanja nameće se primjena faktorskih planova pokusa u svrhu dobivanja matematički i statistički kvalitetnijih rezultata. Istražit će se utjecaj promjene dvaju faktora – koncentracije otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* - *DOC*) i koncentracije vodikovog peroksida na razgradnju prirodne organske tvari u modelnoj vodi te će se pristupiti optimizaciji postupka koja se temelji na metodologiji odzivne površine (engl. *response surface methodology* - *RSM*).

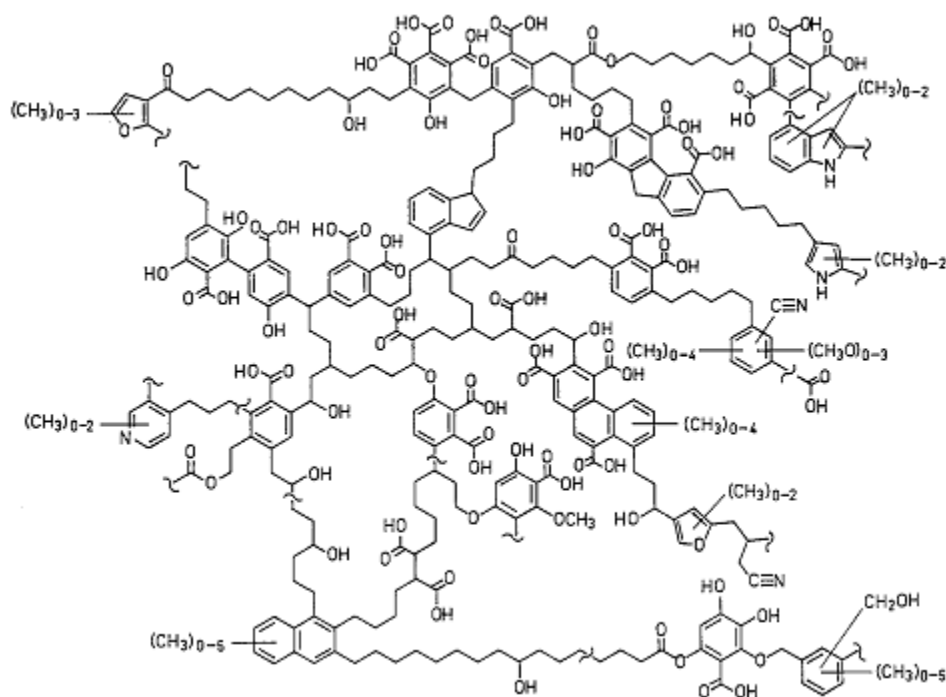
2 PRIRODNE ORGANSKE TVARI

2.1 Porijeklo prirodnih organskih tvari u vodi

Prirodne organske tvari (engl. *natural organic matter* – *NOM*) odnose se na skupinu organskih spojeva koji se nalaze u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. One su rezultat, u velikoj mjeri, raspadanja biljnog materijala (kopnene i vodene biljke) i različitih bioloških aktivnosti koje uključuju metaboličke aktivnosti algi, praživotinja (protozoa) i mikroorganizama kao i izlučevine od riba i drugih vodenih organizama [6, 7]. Prirodne organske tvari (POT) složena su smjesa organskih spojeva čije se molekule sastoje od alifatskih lanaca i aromatskih prstena na koje su vezane brojne funkcionalne skupine kao što su amidna, karboksilna, hidroksilna, ketonska i različite manje funkcionalne skupine [6, 8]. Primjeri prirodnih organskih tvari su proteini, aminokiseline, polisaharidi, huminske i fulvinske kiseline. Dok proteini, aminokiseline i polisaharidi pripadaju nehuminskim tvarima, huminska i fulvinska kiselina pripadaju huminskim tvarima koje čine približno polovicu otopljenog organskog ugljika u vodi [9]. Svi ti spojevi dijele neke zajedničke karakteristike, ali se prilično razlikuju s obzirom na veličinu i reaktivnost. Sadržaj i sastav prirodnih organskih tvari – a prema tome i njihova reaktivnost – vrlo je promjenjiv i ovisi o vrsti organske tvari (alohtona nasuprot autohtona), temperaturi, pH-vrijednosti, ionskoj jakosti, prisutnim kationima u vodi te o prisutnim fotolitičkim i mikrobiološkim postupcima razgradnje [8].

Heterogeni sastav prirodnih organskih tvari otežava njihovu kvantifikaciju i karakterizaciju [10]. Molekulska masa prirodnih organskih tvari kreće se u rasponu od 100 do 100 000 daltona (Da)*.

* Unificirana atomska masena jedinica (u) i dalton (Da) alternativni su nazivi za istu jedinicu koja je jednaka jednoj dvanaestini mase nuklida ugljika ^{12}C , približne vrijednosti $1,66054 \times 10^{-27}$ kg. Dalton se može kombinirati sa SI prefiksima kod izražavanja masa velikih molekula, npr. kilodalton (kDa), ili megadalton (MDa).



Slika 1. Predložena struktura huminske kiseline prema [11]

Koncentracija i reaktivnost prirodnih organskih tvari u vodi ovisi o karakteristikama slivnog područja, godišnjim promjenama temperatura i padalina, dugotrajnim klimatskim promjenama, aktivnosti mikroorganizama te o ljudskim i životinjskim aktivnostima. Obično su vrijednosti mjerenja svih organskih parametara veća u ljetnim mjesecima i opadaju zimi i u proljeće, iako to nije uvijek slučaj. Prirodne organske tvari koje ulaze u vodu izvana nazivamo alohtonima, a koje se stvaraju unutar vode nazivamo autohtonima. Alohtone organske tvari ulaze u površinske vode ispiranjem tla. Prema tome, karakteristike sliva, uključujući vegetaciju, tlo, topografiju i korištenje zemlje mogu utjecati na količinu i reaktivnost prirodnih organskih tvari u vodi određenog područja. Autohtone prirodne organske tvari povezane su s aktivnošću i raspadanjem algi i makrofita te treba izbjegavati uvjete povoljne za njihov rast, na primjer, visoku razinu hranjivih tvari, osobito fosfora [10].

Uzorci vode u kojoj dominiraju alohtone prirodne organske tvari visoko su aromatični i hidrofobni, dok uzorci vode s mješovitim alohtonim i autohtonim prirodnim organskim tvarima sadrže veći dio hidrofilnih spojeva. Dakle, prirodna organska tvar može biti podijeljena na hidrofobne i hidrofilne spojeve. Hidrofobni spojevi imaju tendenciju da budu manje topivi, većih su molekulskih masa, aromatičniji su i opisuju se kao huminske tvari. Hidrofilni spojevi su opisani kao nehuminske tvari [12]. Aromatičnost, često kvantificirana UV apsorpcijom pri 254 nm (UV_{254}) i specifičnom UV apsorpcijom (SUVA), općenito je

povezana s hidrofobnim kiselinama (engl. *hydrophobic acid* – HOA) kao dijelom prirodnih organskih tvari.

Male bare, močvare i umjetne akumulacije sirove vode često su karakterizirane visokom koncentracijom alohtonih prirodnih organskih tvari [10].

2.2 Surogatni parametri

Iako prirodne organske tvari same po sebi ne predstavljaju rizik za zdravlje ljudi, njihovom uklanjanju posvećuje se sve više pažnje zbog nastajanja kancerogenih nusprodukata pri dezinfekciji vode s nedovoljno reduciranim sadržajem otopljenog organskog ugljika [13].

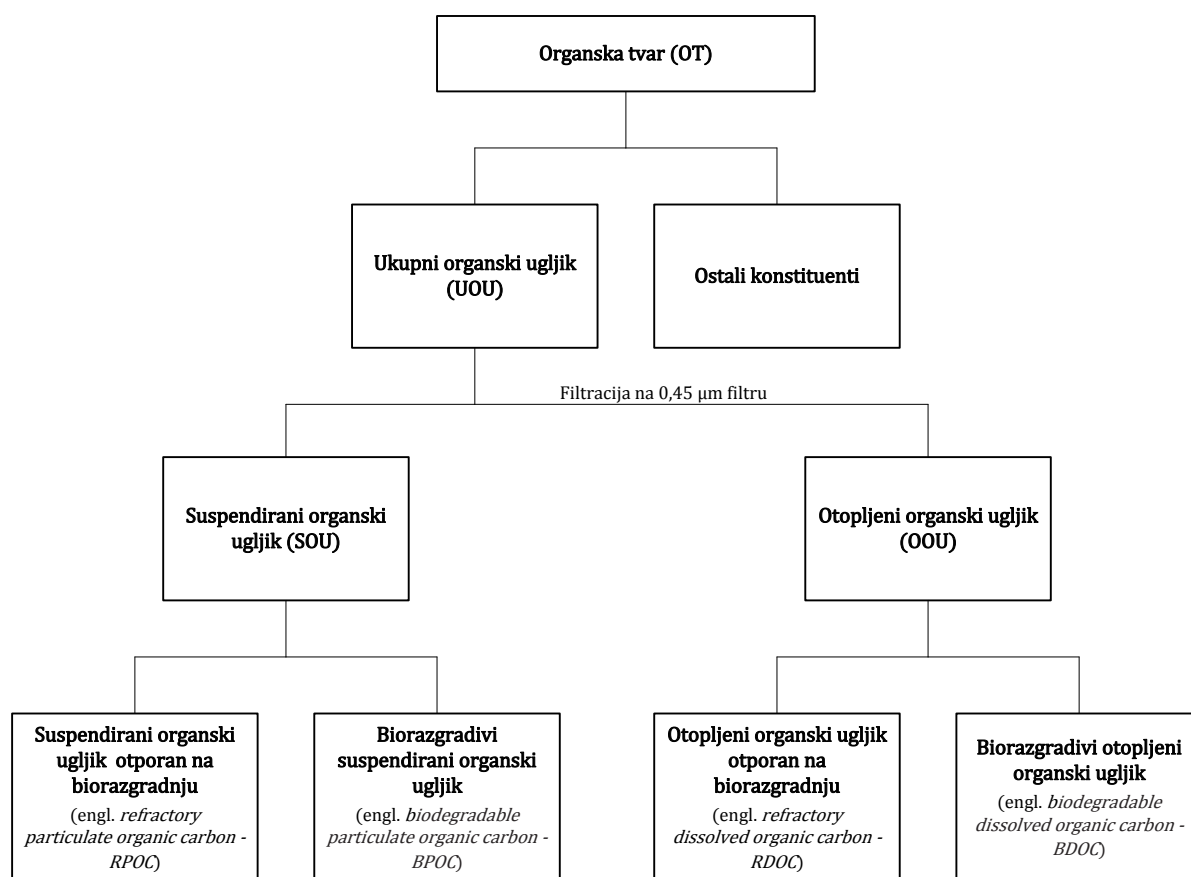
Zbog heterogene prirode prirodnih organskih tvari teško je predvidjeti količinu dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *disinfection byproduct* – DBP) koja može nastati tijekom postupka dezinfekcije. Iz tog razloga predloženi su neki uobičajeni parametri vode kao prikladni nadomjesci pri pokušaju kvantifikacije i karakterizacije prirodnih organskih tvari iz kojih nastaju dezinfekcijski nusprodukti. Ti parametri su: ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon* – TOC), otopljeni organski ugljik (DOC), UV₂₅₄ apsorbancija i specifična UV apsorbancija SUVA₂₅₄ (engl. *specific UV absorbance* – SUVA), raspodjela molekulskih masa (engl. *molecular weight distribution* – MWD), biorazgradive organske tvari (engl. *biodegradable organic matter* – BOM), frakcionacijska izolacija na sintetskim smolama [7, 8, 10].

Istraživanja otopljenih organskih tvari (engl. *dissolved organic matter* – DOM) mogu biti podijeljena u dvije kategorije: istraživanje vode kao cjeline, gdje su otopljene organske tvari karakterizirane u vodi s njenim anorganskim konstituentima te istraživanje frakcija otopljenih organskih tvari izoliranih iz vode i anorganskih konstituenata.

2.2.1 Ukupni organski ugljik (UOU) i otopljeni organski ugljik (OOU)

Određivanje ukupnog organskog ugljika koristi se za kvantificiranje prisutne organske tvari u vodi. Ukupni organski ugljik često se uzima kao sinonim za prirodne organske tvari jer organska onečišćivala u prirodnim sustavima u pravilu čine tek neznatan dio ukupnog organskog ugljika [8].

Prva karakterizacija POT-a može se temeljiti na podjeli ukupnog organskog ugljika na frakcije kao što su otopljeni organski ugljik (OOU) i suspendirani organski ugljik (engl. *particulate organic carbon* – POC). Suspendirani organski ugljik (SOU) je dio ukupnog organskog ugljika zadržan na filteru membrani promjera pora 0,45 µm. Otopljeni organski ugljik je pak dio ukupnog organskog ugljika koji prolazi kroz filteru membranu promjera pora 0,45 µm. Važno je naglasiti da je definicija otopljenog organskog ugljika operacijska jer znatna količina koloidnog (neotopljenog) materijala može proći kroz membranski filteru promjera pora 0,45 µm. Udio SOU-a u ukupnom organskom ugljiku u pravilu je ispod 10%. Koncentracija OOU-a kreće se u rasponu od 0,1 mg/L kod podzemnih voda do 50 mg/L u močvarama [8].



Slika 2. Klasifikacija organskih tvari u vodi

2.2.2 UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija (SUVA)

Prirodne organske tvari koje u reakciji s klorom tvore dezinfekcijske nusprodukte (DNP), zbog svoje kemijske strukture apsorbiraju UV svjetlost pri određenim valnim duljinama (uključujući 254 nm). UV apsorbancija je uzrokovana aromatičnošću i nezasićenim dvostrukim vezama prirodnih organskih tvari [12]. UV apsorbancija pri 254 nm (UV_{254}), isto kao i UOU te OOU, služi kao grubi pokazatelj ukupne koncentracije POT-a [8]. Profiltriranim uzorku vode odredi se pomoću spektrofotometra apsorbancija UV zračenja pri valnoj duljini $\lambda = 254$ nm, pri čemu fotoaktivni dijelovi molekula prirodnih organskih tvari (kromofori) apsorbiraju energiju UV zračenja.

UV apsorbancija pri 254 nm podijeljena s koncentracijom otopljenog organskog ugljika daje vrijednost specifične UV apsorbancije ($SUVA_{254}$) koja se može koristiti za predviđanje aromatičnosti otopljene organske tvari. Vode s visokom vrijednošću $SUVA_{254}$ u pravilu su bogate hidrofobnim POT-om, tj. huminskim tvarima. Prema tome, specifična UV apsorbancija ukazuje na aromatske spojeve u otopljenom organskom ugljiku i može se koristiti za procjenu kemijske prirode OOU-a na nekom mjestu. Međutim, potrebno je naglasiti da visoki sadržaj nitrata (NO_3^-) može ometati mjerenja u vodama s niskim sadržajem otopljenog organskog ugljika [8].

SUVA također može biti koristan pokazatelj uspješnosti uklanjanja prirodnih organskih tvari koagulacijom. S obzirom na to da je poznato da je koagulacija učinkovita u uklanjanju prekursora dezinfekcijskih nusprodukata, smatra se da se specifična UV apsorbancija (SUVA) može koristiti za predviđanje potencijala za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *disinfection byproduct formation potential – DBPfp*) [10].

$$SUVA_{254} = \frac{UV_{254}}{DOC} \quad (1)$$

2.2.3 Raspodjela molekulskih masa

Metode za karakterizaciju prirodnih organskih tvari po veličini jako ovise o njihovom agregatnom stanju i interakciji s medijem korištenim za razdvajanje veličina. Uzastopna ultrafiltracija koristi se za razdvajanje po veličini niske razlučivosti, dok se kromatografija isključenjem po veličini (engl. *size exclusion chromatography – SEC*) koristi kad je potrebna visoka razlučivost.

Ultrafiltracijske membrane koriste se za karakterizaciju prirodnih organskih tvari prema veličini, uvažavajući pri tome da raspodjele molekulskih masa jako ovise o brojnim parametrima kao što su pH-vrijednost, ionska jakost, tip membrane, tlak i kalibracijski standardi. Kromatografija isključenjem po veličini je metoda razdvajanja zasnovana na dimenzijama molekula i čestica, što znači da najveće molekule imaju najkraća retencijska vremena [8]. Ona se često koristi u kombinaciji s postupkom frakcioniranja smolom kako bi se odredio raspon molekulskih masa pronađenih u različitim frakcijama prirodnih organskih tvari. Frakcije veće molekulske mase često su hidrofbne i aromatične, što znači da imaju veći doprinos u stvaranju dezinfekcijskih nusprodukata [10].

2.2.4 Biorazgradive organske tvari

Većina prirodnih organskih tvari nije sklona brzom biorazgradnji. Biorazgradive organske tvari (BOT) mogu se mjeriti na temelju definiranih protokola, kao što je biorazgradnja tijekom određenog vremena. BOT se može izraziti kao biorazgradivi otopljeni organski ugljik (engl. *biodegradable dissolved organic carbon* – *BDOC*) ili asimilirani organski ugljik (engl. *assimilable organic carbon* – *AOC*) [8]. Biorazgradivi otopljeni organski ugljik (BOOU) kvantificira se usporedbom otopljenog organskog ugljika sirove vode s onim koji ostaje u bočici inokuliranoj s autohtonim bakterijama. Količina asimiliranog organskog ugljika (AOU) mjeri se rastom bakterija u sredini u kojoj je organski ugljik ograničavajuća hranjiva tvar. Rast bakterija koji se javlja u tim uvjetima može se dovesti u vezu s količinom iskoristivog (asimiliranog) ugljika koji je na raspolaganju [10]. Sadržaj biorazgradivog otopljenog organskog ugljika mijenja se ovisno o podrijetlu prirodnih organskih tvari. Autohtone prirodne organske tvari sklonije su biorazgradnji od alohtonih, koje su posljedica pedogenetskih procesa. Kemijski i biološki postupci obrade koji se primjenjuju u pripremi vode za piće mogu značajno povećavati, odnosno smanjivati biorazgradivu frakciju prirodnih organskih tvari, ovisno o vrsti obrade [8].

Cilj je općenito smanjiti biorazgradivi otopljeni organski ugljik koliko god je to moguće jer njegova prisutnost u obrađenoj vodi može rezultirati povećanim ponovnim rastom bakterija u distribucijskom sustavu [10].

2.2.5 Frakcionacijska izolacija na sintetskim smolama

Frakcije otopljenih organskih tvari u vodi mogu se međusobno razdvojiti koristeći tehniku poznatu kao frakcioniranje smolom. U ovom postupku uzorak se propušta kroz niz različitih smola, od koje svaka adsorbira jednu specifičnu frakciju POT-a pri određenoj pH-vrijednosti. Postupak sa XAD-8 smolom uobičajeno se koristi za izdvajanje huminskih tvari (huminske i fulvinske kiseline) te je temelj jednostavne analize OOU-a kojom se određuje huminska, odnosno nehuminska distribucija u sirovim i obrađenim vodama. Nadalje, za podjelu otopljenog organskog ugljika na kategorije koje se temelje na polarnosti kao što su hidrofobno, hidrofilno, kiselo, bazično i neutralno, potrebno je propuštati uzorak vode kroz dvije serijski spojene kolone ispunjene odgovarajućim sintetskim smolama. Navedene kategorije odnose se na prevladavajuće svojstvo pojedinih frakcija POT-a pri čemu treba imati na umu da mnoge molekule otopljenih organskih tvari pokazuju svojstvo amfifilnosti (djeluju i hidrofilno i hidrofobno) kao i amfoternosti (reagiraju kao kiseline i kao baze). Uobičajene frakcije prirodnih organskih tvari s pridruženim molekulskim masama prikazane su u tablici 1 [8, 10].

Tablica 1. Uobičajene frakcije POT-a i odgovarajući rasponi molekulskih masa

Frakcija	Primjer	Raspon molekulskih masa
Hidrofobna neutralna	ugljikovodici	100–70000 Da
Hidrofobna bazna	proteini, aminokiseline	250–850 Da
Hidrofobna kisela	huminske i fulvinske kiseline	450–1000 Da
Hidrofilna neutralna	polisaharidi	120–900 Da
Hidrofilna bazna	proteini, aminokiseline	100–1000 Da
Hidrofilna kisela	masne kiseline	250–850 Da

3 DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI

Prirodne organske tvari same po sebi ne predstavljaju rizik ljudskom zdravlju, ali mijenjaju karakteristike vode kao što su okus, miris i boja. No, neki spojevi prirodnih organskih tvari reagiraju s klorom, koji se koristi za dezinfekciju, tvoreći dezinfekcijske nusprodukte (engl. *disinfection byproducts* – *DBPs*) kao što su trihalometani (engl. *trihalomethanes* – *THMs*), halooctene kiseline (engl. *haloacetic acids* – *HAAs*) i niz drugi halogenih nusprodukata. Oni su kancerogeni (uzrokuju rak mjehura, debelog crijeva i rektuma), genotoksični i citotoksični. Osim klora, postoje dezinfekcijska sredstva kao što su ozon, kloramin i klorov dioksid, koji se koriste za uklanjanje štetnih patogena iz vode. Trihalometani i halooctene kiseline nastaju kada klor ili kloramini reagiraju s prirodnim organskim tvarima, a bromati (BrO_3^-) iz reakcije s ozonom.

Prirodne organske tvari sastoje se od hidrofobnih (huminske tvari) i hidrofilnih (nehuminske tvari) komponenti od kojih najveći dio zauzimaju hidrofobne komponente (huminska i fulvinska kiselina), koje čine približno 50% otopljenog organskog ugljika. Huminske tvari općenito se smatraju glavnim uzrokom obojenja prirodnih voda i stvaranja trihalometana.

Iako su huminske i fulvinske kiseline primarni reaktanti za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata, antropogeni zagađivači mogu također reagirati s dezinfekcijskim tvarima tvoreći dezinfekcijske nusprodukte. Ti antropogeni zagađivači dolaze iz otpadnih voda, industrijskih postrojenja i iz poljoprivrednih otjecanja, a tvari koje reagiraju s dezinfekcijskim sredstvima su lijekovi, antibakterijska sredstva, estrogeni, pesticidi, tekstilne boje, itd.

Kako bi se poboljšao učinak uklanjanja prirodnih organskih tvari, ključno je prvo utvrditi njihov karakter jer tip organskih tvari neće utjecati samo na odabir procesa obrade vode, nego i na izvođenje odabranog procesa.

Na stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata utječu mnogi čimbenici – koncentracija prirodnih organskih tvari, koncentracija klora, koncentracija bromida, pH-vrijednost, temperatura i vrijeme reakcije.

3.1 Trihalometani

Trihalometani su spojevi koji nastaju na način da se tri od četiri atoma vodika iz molekule metana (CH_4) zamijene s atomima iz skupine halogenih elemenata (halogeni elementi su: F, Cl, Br, I). Vodikovi atomi mogu se zamijeniti s istim ili različitim atomima halogene skupine elemenata. Trihalometani, kao nusprodukti, nastaju u dezinfekciji vode, na način da dezinfekcijsko sredstvo (na bazi klora ili broma) dolazi u kontakt s organskom tvari.

Neki spojevi iz grupe trihalometana u količinama koje prelaze dopuštene vrijednosti smatraju se toksični, potencijalno kancerogeni. Zemlje diljem svijeta počele su ograničavati razvoj trihalometana obradom vode i dezinfekcijskim procesima. Četiri najzastupljenija trihalometana koja se moraju regulirati su: kloroform (CHCl_3), bromoform (CHBr_3), bromodiklormetan (CHBrCl_2) i klorodibromometan (CHBr_2Cl). Kloroform općenito dominira jer se ostala tri spoja s bromom formiraju samo uz povećani sadržaj bromida, kojeg općenito u slatkim prirodnim vodama nema u velikim količinama.

Nedavna istraživanja pokazala su da su neki od zdravstvenih učinaka povezanih s trihalometanima štetniji u doticaju s kožom i respiratornim sustavom (na primjer, tijekom tuširanja i kupanja), nego ako ih se uzima u vodi za piće [14].

Stvaranje trihalometana može se spriječiti obradom vode koristeći postupak koji će ukloniti prirodne organske tvari iz kojih nastaju dezinfekcijski nusprodukti, uklanjanje klorom ili upotrebom alternativnog dezinfekcijskog sredstva umjesto klora. Također se može spriječiti propuštanjem obrađene klorirane vode kroz filter s aktivnim ugljenom u granulama (engl. *granular activated carbon – GAC*), iako postupak nije u potpunosti ostvariv.

U SAD-u je novodonesenim zakonom smanjena propisana količina trihalometana (THM) u vodi sa 100 na 80 $\mu\text{g/L}$.

3.2 Halooctene kiseline

Kao i trihalometani, halooctene kiseline nastaju reakcijom klora i prirodnih organskih tvari. Također mogu nastati u procesu dezinfekcije primjenom klorovog dioksida. Kod halooctenih kiselina se vodikov atom u octenoj kiselini (CH_3COOH) zamjenjuje s atomima iz skupine halogenih elemenata (F, Cl, Br, I). Iako je poznato devet halooctenih kiselina koje se javljaju u sustavima pitke vode, samo njih pet se regulira u nekim državama. To su monokloroctena (CH_2ClCOOH), dikloroctena (CHCl_2COOH) i trikloroctena kiselina (CCl_3COOH),

bromoctena kiselina (CH_2BrCOOH) i dibromoctena kiselina (CHBr_2COOH). Tih pet reguliranih halooctenih kiselina razlikuju se u kancerogenosti i genotoksičnosti te je veliki broj istraživanja pokazao da je bromirana halooctena kiselina najtoksičnija.

Razina halooctenih kiselina u vodi za piće može se smanjiti uklanjanjem prirodnih organskih tvari iz kojih proizlazi halooctena kiselina, zamjenom klora s alternativnim dezinfekcijskim sredstvom, korištenjem filtracije na biološki aktivnom ugljenu (engl. *biological activated carbon* – BAC) ili na aktivnom ugljenu u granulama.

4 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI

Napredni oksidacijski postupci predstavljaju alternativu tradicionalnim biološkim, fizikalnim i kemijskim postupcima obrade voda. Primjenjuju se za razgradnju onečišćivala koji su tek u novije vrijeme prepoznati kao velik problem (pesticidi, lijekovi i sredstva za osobnu njegu), a klasičnim postupcima obradbe vode teško se uklanjaju. Jako su djelotvorni u oksidaciji, obezbojenju, mineralizaciji i razgradnji organskih onečišćivala [15]. Definiraju se kao postupci u kojima pod utjecajem energije, bilo kemijske, električne ili energije UV zračenja, dolazi do stvaranja hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$), snažnog oksidacijskog sredstva, i to u količini dovoljnoj da razgrade većinu organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature.

Napredni oksidacijski postupci imaju potencijal za postizanje potpune mineralizacije prirodne organske tvari prisutne u vodi ili omogućuju pretvaranje spojeva u manje opasne produkte te se stoga smatraju prikladnima za pripremu pitke vode i za brojne primjene u industriji [16].

Kad u nekoj reakciji nastanu reaktivni slobodni hidroksilni radikali, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih hidroksilnih radikala i drugih reaktanata (organskih i anorganskih) sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. Hidroksilni radikal kao neselektivni, kratkotrajni/nestabilni oksidans sa svojim snažnim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno i brzo pretvara spojeve organskih tvari u jednostavne, relativno bezopasne i anorganske molekule, i to vodik u vodu, ugljik u ugljikov dioksid, fosfor u fosfate ili fosforu kiselinu, sumpor u sulfate, dušik u nitrate, te halogene u halogene kiseline.

U napredne oksidacijske postupke ubrajamo Fentonov proces ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fentonov proces, ozonizaciju (O_3), perokson proces ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), O_3/UV postupak, UV fotolizu, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ postupak, TiO_2/UV postupak, ultrazvuk velike snage (engl. *high power ultrasound*) i dr.

Napredni oksidacijski postupci su učinkoviti postupci obrade vode jer oni razgrađuju spojeve umjesto da ih mijenjaju u drugu fazu ili medij kao što su kruti otpad ili mulj [17]. Učinkovitost naprednih oksidacijskih procesa ovisi kako o fizičkim tako i o kemijskim karakteristikama vode. Mnogi sastavni dijelovi vode mogu djelovati kao hvatači hidroksilnih radikala ili mogu apsorbirati UV svjetlost potrebnu za stvaranje $\bullet\text{OH}$ radikala fotolizom vodikovog peroksida (H_2O_2) ili ozona (O_3). Kao najznačajnije karakteristike mogu se izdvojiti

pH-vrijednost vode, sadržaj prirodnih organskih tvari, prisutnost karbonata i bikarbonata, reaktivnost organskih spojeva s $\bullet\text{OH}$ radikalima, mogućnost vode da apsorbira UV svjetlost. Bikarbonati i karbonati poznati su hvatači $\bullet\text{OH}$ radikala, stoga njihova prisutnost može značajno utjecati na smanjenje brzine degradacije prirodnih organskih tvari naprednim oksidacijskim procesima. Pod takvim uvjetima, potpuna mineralizacije može biti postignuta samo produljenjem vremena obrade i prekomjernom upotrebom oksidacijskog sredstva, uz malu vjerojatnost da će tako postupak biti ekonomski isplativ i praktičan [16].

U idealnom slučaju, napredni oksidacijski postupci mogu postići potpunu mineralizaciju organskih onečišćivala tvoreći ugljikov dioksid i vodu, no to može zahtijevati više energije i veće doze oksidacijskog sredstva te se u konačnici može pokazati da su troškovi postupka obrade previsoki [18]. Stoga se nameće rješenje povezivanja naprednih oksidacijskih postupaka s drugim konvencionalnim fizikalno-kemijskim i biološkim postupcima obrade te se u tom slučaju napredni oksidacijski postupci upotrebljavaju kao postupci predobrade. Kao postupci predobrade su u mogućnosti povećati biorazgradivost onečišćivala koji su tada lako razgradivi u idućem postupku obrade [15].

Napredni oksidacijski postupci fokusirani su na smanjenje koncentracije prekursora dezinfekcijskih nusprodukata, posebno prirodnih organskih tvari [16].

4.1 Ultraljubičasto (UV) zračenje

Primjena ultraljubičastog (UV) zračenja za dezinfekciju vode poznata je već nekoliko desetljeća [2]. Ultraljubičasto (UV) zračenje primjenjuje se u različitim kemijskim procesima u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih (UV) zraka nastaju slobodni radikali poput $\bullet\text{OH}$ radikala, koji kao jaki oksidansi omogućavaju visok stupanj razgradnje prirodnih organskih tvari.

Svjetlost se apsorbira ili emitira u diskretnim jedinicama energije E , tzv. kvantima ili fotonima ($h\nu$) koji su povezani s frekvencijom zračenja ν prema sljedećoj jednadžbi:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

gdje je $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s, Planckova konstanta, $c = 2,99792 \times 10^8$ m s⁻¹, brzina svjetlosti u vakuumu, a λ , valna duljina svjetlosti.

Većina molekula se na sobnoj temperaturi nalazi u stanju niže energije, koje se još naziva i osnovno stanje. Ako se molekula pobudi UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko, nakon čega može dalje reagirati (npr. nastupa cijepanje kemijske veze u molekuli) ili se vratiti u osnovno stanje jednim od mogućih mehanizama – neradijativnim putem u kojem se energija pobuđenog stanja rasipa u sustavu kao toplina, ili uz fotoemisiju energije (fluorescencija, fosforescencija) [19].

Za dezinfekcijske i oksidacijske svrhe uglavnom se primjenjuje UV-C zračenje, koje se emitira na valnim duljinama od 200 do 280 nm. Uglavnom se UV-C zračenje provodi pri valnoj duljini od 254 nm što se postiže primjenom niskotlačne živine svjetiljke koja u biti emitira monokromatsko svjetlo. Unutrašnjost svjetiljke ispunjena je mješavinom žive i nekog inertnog plina (najčešće argona) pod niskim tlakom od nekoliko stotina paskala. Uloga inertnog plina je da potakne i održi pražnjenje, kao i da pojača uzbuđu atoma žive. Sudarom visokoenergetskih atoma argona i atoma žive dolazi do prijenosa energije i prelaska atoma žive u pobuđeno stanje. Nakon pobuđivanja, atomi žive vraćaju se na stanje niže energije emitirajući uglavnom zračenje valnih duljina 253,7 nm (85–90%) i 184,9 nm (7–10%) [19].

Niskotlačnom živinom svjetiljkom se oko 30% električne energije pretvori u UV zračenje te im je očekivani radni vijek oko 9000–10000 sati. Snaga sadašnjih niskotlačnih živinih svjetiljki je manja od 1 kW [2].

UV zračenje može djelovati na prirodnu organsku tvar prisutnu u vodi na dva različita načina: izravnom ili neizravnom fotolizom. Izravna fotoliza može biti učinkovita za spojeve koji imaju visok molarni apsorpcijski koeficijent ε i visoko kvantno iskorištenje Φ preko emisijskog spektra svjetiljke. Da bi se započela fotoliza, energija sadržana u vezama među molekulama mora biti niža od one apsorbirane po UV fotonu. Ovi faktori moraju biti uzeti u obzir pri odabiru svjetiljke, jer valna duljina spektra mora biti u rasponu ciljanog onečišćivala [16]. Kod izravne UV fotolize, prirodna organska tvar mora apsorbirati energiju zračenja i pretrpjeti prelazak u pobuđeno stanje, što uzrokuje daljnje reakcije s drugim spojevima te eventualno dovodi do razgradnje [18]. Međutim, ne mogu sve molekule apsorbirati UV zračenje, a ako i mogu, molekule će to moći samo pri određenim valnim duljinama [2]. Niska učinkovitost fotodisocijacije uslijed apsorpcije UV svjetlosti, kao i niske koncentracije prirodne organske tvari u otpadnoj vodi, ograničavaju industrijsku primjenu procesa izravne fotolize UV zračenjem u odnosu na tehnologije s neizravnom fotolizom, koje se temelje na primjeni hidroksilnih radikala, gdje nije neophodna apsorpcija svjetlosti od strane prirodne

organske tvari. Međutim, postoje brojni slučajevi kada su određene prirodne organske tvari jaki apsorberi UV zračenja, pa je u tom slučaju UV fotoliza značajna metoda.

Sve je veći interes za primjenu UV svjetlosti radi smanjenja zagađenosti okoliša, a posebno radi smanjenja utjecaja potencijalno kancerogenih i toksičnih efekata prirodnih organskih tvari u vodi. Kao rezultat ovog povećanog interesa, sve se više istražuje i primjenjuje UV zračenje kao metoda za razgradnju različitih vrsta organskih i anorganskih spojeva u okolišu.

Zbog brojnih ograničenja danas se UV zračenje uglavnom primjenjuje u kombinaciji s drugim izvedbama naprednih oksidacijskih procesa.

4.2 UV/H₂O₂ postupak

UV/H₂O₂ je napredni oksidacijski postupak u kojem se dodaje vodikov peroksid (H₂O₂) u prisutnosti ultraljubičastog svjetla da bi se stvorili hidroksilni radikali. Vodena otopina prirodnih organskih tvari i vodikovog peroksida izlaže se UV zračenju valne duljine 254 nm, a kao izvor UV zračenja koriste se najčešće niskotlačne živine svjetiljke.

UV/H₂O₂ postupak rezultira mineralizacijom organskih spojeva prisutnih u vodi. U principu, cilj postupka nije postići potpunu mineralizaciju nego je u mnogim slučajevima dovoljno da se razgrade organski spojevi prisutni u vodi kako bi kasnije bili bolje biorazgradivi što rezultira smanjenjem potrebne doze vodikovog peroksida i UV zračenja [2].

UV/H₂O₂ postupak za razgradnju POT-a temelji se na dvama mehanizmima; prvi je apsorpcija energije UV zračenja što dovodi do prelaska molekula prirodne organske tvari iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje te rezultira pucanjem veza, a drugi je reakcija prirodne organske tvari s hidroksilnim radikalima koji su nastali fotolitičkim cijepanjem veza vodikovog peroksida. Takvi hidroksilni radikali nisu u stabilnom stanju nego su u pobuđenom, budući da su karakterizirani nedostatkom jednog elektrona. Stoga će hidroksilni radikal, zbog svoje nestabilnosti, imati tendenciju da reagira s prvim kemijskim spojem s kojim stupi u kontakt i potpuno oksidira otopljeni organski ugljik u otpadnoj vodi [20]. Hidroksilni radikali napadaju molekule organske tvari tako da im oduzmu atom vodika ili elektron, ili se adiraju na dvostruke veze. To stvara nove oksidirane produkte s niskom molekulskom masom ili ugljični dioksid i vodu u slučaju potpune mineralizacije [15].

Vodikov peroksid jako je oksidacijsko sredstvo i može se, pored ostalog, koristiti i za uklanjanje prirodnih organskih tvari prisutnih u niskim koncentracijama u otpadnoj vodi [21].

Međutim, vodikov peroksid nije podjednako učinkovit za oksidaciju složenijih, a time i

nepoželjnih spojeva. U kombinaciji s drugim tvarima (O_3) ili izvorom UV zračenja, učinkovitost vodikovog peroksida značajno se povećava. Pod djelovanjem UV zračenja valnih duljina manjih od 300 nm, dolazi do fotolize vodikovog peroksida tj. homolitičkog cijepanja središnje HO-OH veze i formiranja dva $\cdot OH$ radikala po apsorbiranom fotonu (jednadžba 3.).



Utvrđeno je da kvantno iskorištenje u fotolizi vodikovog peroksida primjenom kvanata valne duljine 253,7 nm u 0,1 N perklornoj kiselini iznosi 1,00 na 25 °C i da ne ovisi o koncentraciji vodikovog peroksida u rasponu od $2,5 \times 10^{-5}$ do 0,1 M, kao ni o intenzitetu UV zračenja[†] u rasponu od $4,5 \times 10^{-7}$ do 5×10^{-4} einstein $L^{-1} min^{-1}$. Međutim, kvantno iskorištenje vodikovog peroksida opada sa smanjenjem temperature te na 4 °C iznosi 0,80. Također, dodatak organskih kiselina smanjuje kvantno iskorištenje sve dok ne dostigne vrijednost 0,5, kada postaje neovisan o koncentraciji kiseline [19].

Poznato je da u primjeni UV/ H_2O_2 postupka postoji optimalna vrijednost koncentracije vodikovog peroksida pri kojoj se postiže maksimalna koncentracija $\cdot OH$ radikala, a time i maksimalna razgradnja prirodnih organskih tvari. S obzirom na to da je molarni apsorpcijski koeficijent ε vodikovog peroksida na 254 nm vrlo nizak ($\varepsilon_{254nm} = 19,6 L mol^{-1} cm^{-1}$), neophodno je da početna koncentracija vodikovog peroksida bude visoka da bi se stvorila dovoljna količina $\cdot OH$ radikala. Međutim, visoke koncentracije vodikovog peroksida djeluju nepovoljno na ukupnu efikasnost UV/ H_2O_2 postupka jer vodikov peroksid hvata hidroksilne radikale tvoreći hidroperoksilne radikale ($HO_2\cdot$).



Jednadžba (4) prikazuje reakciju u kojoj se troše hidroksilni radikali. Nastali hidroperoksilni radikali ($HO_2\cdot$) imaju slabiju sposobnost oksidacije, što nepovoljno djeluje na stupanj razgradnje prirodnih organskih tvari. Vrijednost optimalne koncentracije vodikovog peroksida ovisi o koncentraciji i vrsti prirodne organske tvari. Zbog složenosti reakcija hidroksilnih

[†] 1 einstein = 1 mol fotona ($6,022 \times 10^{23}$)

radikala, važno je eksperimentalno ustanoviti optimalnu radnu koncentraciju vodikovog peroksida za svaku ispitivanu vodu. Osim toga, višak vodikovog peroksida nije poželjan ako se voda podvrgava biološkoj obradi zbog toga što je vodikov peroksid snažan baktericid tj. dezinfekcijsko sredstvo. Na kraju, rad s velikom količinom vodikovog peroksida predstavlja ekonomski nedostatak.

Upotreba vodikovog peroksida kao oksidansa donosi mnogo prednosti u odnosu na ostale kemijske i fotokemijske postupke u obradi voda. On je tržišno dostupan, termički stabilan, njegovim raspadom ne nastaju neki novi štetni nusprodukti nego samo voda i kisik, postoji mogućnost skladištenja *in-situ*, dobro se otapa u vodi, ne postoji problem prijenosa masa plinovima, zahtjeva minimalne kapitalne investicije, predstavlja jeftin izvor $\bullet\text{OH}$ radikala, a proces korištenja je jednostavan. S druge strane, brzina kemijske oksidacije prirodnih organskih tvari je ograničena brzinom stvaranjem $\bullet\text{OH}$ radikala. Stoga niski molarni apsorpcijski koeficijent vodikovog peroksida na 254 nm predstavlja veliki nedostatak ovog procesa.

Treba naglasiti da su vodikov peroksid i prirodne organske tvari (osobito huminska frakcija) spojevi koji slabo apsorbiraju zračenje u UV dijelu spektra. Međutim, pri ozračivanju vode s UV svjetiljkom, vodikov peroksid apsorbira znatno više UV zračenja nego što to uspijevaju prirodne organske tvari pri valnim duljinama manjim od 300 nm. Prema tome, u UV/H₂O₂ naprednom oksidacijskom postupku vodikov peroksid je kemijska vrsta koja dominantno apsorbira UV zračenje [22].

Glavne prednosti UV/H₂O₂ postupka su da ne dolazi do nastajanja mulja tijekom postupka, ima visoku sposobnost stvaranja $\bullet\text{OH}$ radikala te primjenu u širokom rasponu pH vrijednosti. UV/H₂O₂ postupak dovodi do vrlo brze i učinkovite razgradnje prirodnih organskih tvari koju ne bi postigli upotrebom samo UV zračenja. Upotrebom samo UV zračenja razgradnja prirodnih organskih tvari je ograničena što usporava i povećava vrijeme razgradnje [20].

Glavni nedostatak UV/H₂O₂ postupka je njihova relativno visoka potrošnja energije [2].

5 PLANIRANJE POKUSA

Pokusi se provode u svim inženjerskim i znanstvenim disciplinama te su važan dio koji nam govori kako se sustavi i procesi ponašaju. Planiranje pokusa (engl. *Design of Experiments - DOE*) je sustavni pristup za ispitivanje sustava ili procesa. Temelji se na osmišljavanju niza strukturiranih ispitivanja u kojima su planirane promjene ulaznih varijabli procesa ili sustava, nakon čega se procjenjuju utjecaji tih promjena. DOE predstavlja plan eksperimentalnih istraživanja na logičan, ekonomski i statistički način te se sastoji od niza eksperimentalnih pokusa u kojima je svaki pokus definiran kombinacijom svake razine faktora (varijabli) i analize eksperimenta. Valjanost rezultata i zaključka donesenog na temelju pokusa ovisi u velikoj mjeri kako je pokus izveden. Stoga, kvalitetno planiranje pokusa ima važnu ulogu u eventualnom rješavanju problema koji je i bio inicijacija pokusa [23]. Dakle, DOE istražuje što se događa sa izlaznim varijablama (odziv) kada se svjesno promijene postavke ulaznih varijabli u sustavu [24] te nam pomaže da otkrijemo kojim ulaznim varijablama možemo postići optimalni odziv u procesu. Metoda planiranja pokusa koristi statističke eksperimentalne metode te se upotrebljava u svrhu dobivanja što više informacija o istraživanom sustavu uz smanjenje vremena trajanja pokusa i smanjenje troškova. DOE je neizbježna metodologija za poboljšanje kvalitete proizvoda i procesa [25]. Nju predstavlja širok raspon metoda kao što su faktorski plan pokusa, djelomični faktorski plan pokusa, metoda odzivne površine, EVOP (engl. *Evolutionary Operation*), itd. [24]. Putem ove metode može se odrediti najpoželjniji oblik proizvoda, najbolju kombinaciju parametara potrebnih za proces, najučinkovitiji plan prikupljanja podataka ili kritične uvjete ispitivanja.

5.1 One-factor-at-a-time metoda

One-factor-at-a-time (OFAT) metoda često se koristi u praksi zbog težnje za jednostavnošću ispitivanja pri procesu prikupljanja preliminarnih rezultata. Ona se temelji na odabiru jednog faktora te njegovoj uzastopnoj regulaciji, u cilju pronalaska optimalnog rješenja, dok se istovremeno ostali faktori drže konstantnima uz prikaz utjecaja reguliranog faktora na izlaznu varijablu (odziv).

Veliki nedostatak OFAT metode je da ne uzima u obzir bilo kakvu moguću interakciju između faktora te daje neadekvatne optimizacije izlaznih odziva. Interakcija obično nije uzeta u obzir zbog nedostatka istovremenih regulacija različitih faktora na više razina i pogrešnog uvjerenja da regulacija jednog faktora, dok se ostali faktori drže konstantnima, daje sve

potrebne informacije da se u potpunosti procijeni njihov utjecaj na izlazni odziv. Ispitivanja provedena putem ove metode su uvijek manje učinkovita s obzirom na druge metode temeljene na planiranim pokusima [26, 27].

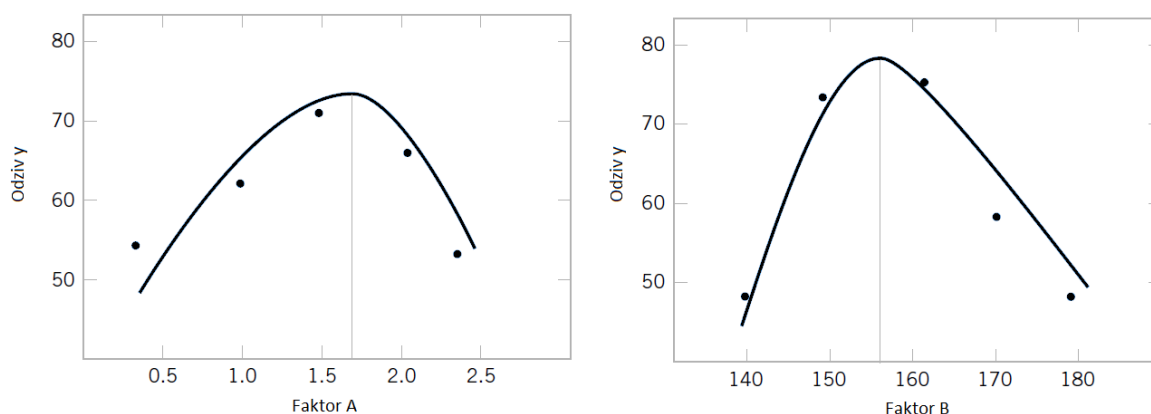
Kao što je već ranije rečeno, planirani pokusi omogućuju istovremene promjene dva ili više faktora te prikazuju njihov utjecaj na odziv. Dobiveni dijagrami nastoje pokriti ispitivano područje interesa unutar ograničenja nametnutih brojem dozvoljenih ispitivanja. OFAT metoda obuhvaća dinamične ili sekvencijalne aspekte čiji dobiveni dijagrami znatno slabije pokrivaju ispitivano područje interesa od statistički planiranih pokusa [27].

Planiranje pokusa je učinkovitiji način određivanja utjecaja dva ili više faktora na izlazni odziv nego OFAT metoda zbog toga što:

- Zahtijeva manje resursa (eksperimenata, vremena, materijala, itd.) za količinu podataka koju dobijemo. Ovo je od velike važnosti u industriji gdje eksperimenti mogu biti jako skupi i dugotrajni.
- Procjene utjecaja pojedinih faktora su preciznije. Korištenjem više opažanja za procjenu utjecaja rezultira većom preciznošću (smanjena varijabilnost). Na primjer, za potpune i djelomične planove pokusa, sva opažanja služe za procjenu utjecaja svakog pojedinog faktora i svake pojedine interakcije, dok se kod OFAT metode koriste jedino dva opažanja za procjenu utjecaja na pojedini faktor.
- Interakcije između faktora mogu se sustavno procijeniti. Kod OFAT metode ne može se otkriti prisutnost interakcije između faktora u procesu jer ne uzima u obzir bilo kakvu moguću interakciju.
- Postoji informacija o eksperimentu u širem području faktorskog prostora. To poboljšava predviđanje odziva, smanjuje varijabilnosti procjene odziva te čini optimizaciju procesa učinkovitijim jer se optimalno rješenje traži po cijelom faktorskom prostoru [28].
- Omogućuje sekvencijalno eksperimentiranje, tj. omogućava istraživanje utjecaja pojedinog faktora kada se uvjeti drugih faktora mijenjaju. To dovodi do boljeg razumijevanja kako postojeće ulazne varijable procesa utječu na izvođenje procesa. Na taj način, kritični faktori mogu biti prepoznati [24].

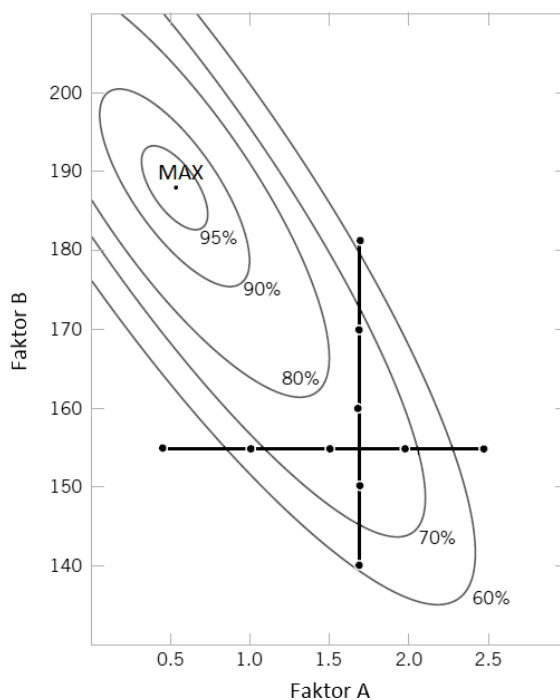
OFAT metoda se pokazuje kao neučinkovita i nepouzdana vodeći do krivih optimalnih uvjeta. Osim toga, da bi bila uspješna često se sastoji uglavnom od pokušaja i pogrešaka, oslanjanja na sreću, intuiciju, nagađanja i iskustvo [24].

Sljedeće slike prikazuju razliku u grafičkom prikazu između OFAT metode i planiranja pokusa za isti niz pokusa.



Slika 3. Prikaz dijagrama OFAT metode

Iz priloženih dijagrama vidimo da se za OFAT metodu dobivene vrijednosti za pojedini pokus prikazuju u odvojenim dijagramima te je moguće vidjeti samo lokalni maksimum funkcije.



Slika 4. Prikaz dijagrama planova pokusa

Iz prethodnog dijagrama vidimo da se za planove pokusa dobivene vrijednosti prikazuju u jednom dijagramu za sve pokuse te je ovdje moguće vidjeti globalni maksimum eksperimenta. Možemo zaključiti da OFAT metoda ne prikazuje optimum provedenog

eksperimenta te da dobiveni rezultati nisu točni, jer ona ne uzima u obzir interakcije između faktora.

Budući da ova metoda ima velike nedostatke u procesima s više od jednog faktora, najbolji način rješavanja procesa s dva ili više faktora je primjena faktorskog plana pokusa.

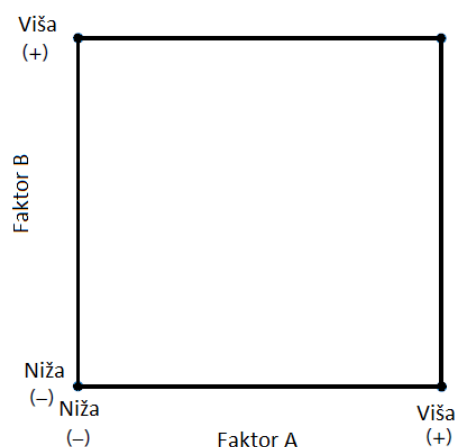
5.2 Faktorski planovi pokusa

Faktorski planovi pokusa, poznati i pod nazivom potpuni faktorski planovi pokusa, najučinkovitiji su za eksperimente koji se temelje na proučavanju utjecaja dva ili više faktora na dvije ili više razina faktora [26]. Oni omogućuju istraživanje utjecaja više ulaznih varijabli na izlaznu varijablu (odziv) te su korisni za primjenu u istraživanju i industrijskom razvoju aplikacija. Faktorski plan pokusa je metoda u kojoj su ulazni faktori istovremeno promjenjivi umjesto promjene pojedinog faktora u vremenu (OFAT) [26]. Kod faktorskog planiranja pokusa svako ponovno ispitivanje uzima u obzir sve moguće kombinacije promjena razine faktora [26] te ono osigurava da se dobije maksimalna količina podataka, o tome kako ulazne varijable utječu na izlaznu varijablu procesa, uz smanjenje broja eksperimenata koje je potrebno provesti.

Prednosti faktorski planiranih pokusa su da su učinkovitiji od OFAT metode, nužni su u slučajevima prisutne interakcije između faktora kako bi se izbjeglo donošenje neispravnih zaključaka. Konačno, faktorski planovi pokusa omogućuju da utjecaji faktora budu procijenjeni na više razina drugih faktora, čime se dobiju zaključci koji vrijede u eksperimentalnom prostoru [26].

Najčešći je 2^k faktorski plan pokusa tj. plan pokusa s k faktora, od kojih se svaki definira na dvije razine (višoj i nižoj). Osobito je koristan u ranim fazama eksperimentalnog rada kada se mnogi faktori mogu jednostavno ispitati. Kod oznake 2^k faktorskog plana pokusa, k označava broj faktora, dok 2 broj razina faktora. Ovaj plan pokusa pruža najmanji broj pokusa, koji se moraju provesti, s kojim se k faktori mogu proučavati u potpunom faktorskom planu pokusa. Prema tome, ovakve izvedbe se naveliko primjenjuju u prikazivanju faktora eksperimenata [26].

Prvi plan pokusa u 2^k faktorskom planu pokusa je s dva faktora, recimo A i B, te je svaki definiran na dvije razine. Takav plan pokusa se zove 2^2 faktorski plan pokusa [26]. Može se prikazati kao kvadrat s četiri kombinacije faktora, kako to vidimo na sljedećoj slici.

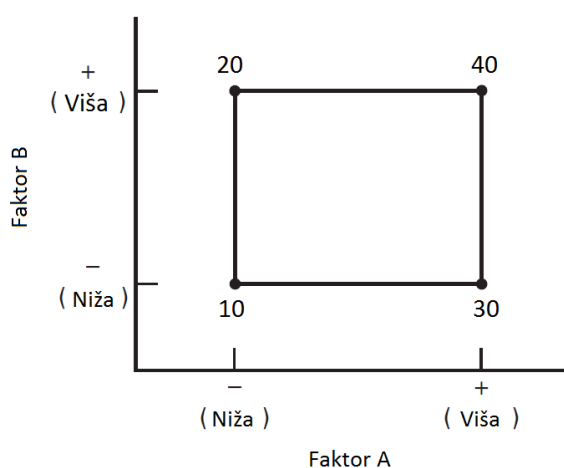


Slika 5. Prikaz 2^2 faktorskog plana pokusa

U eksperimentima koji obuhvaćaju 2^k plan pokusa, uvijek je važno ispitati veličinu i smjer utjecaja faktora da bi se odredilo koje će varijable biti bitne [26].

Kako se povećava broj ulaznih faktora tj. broj faktora k u 2^k faktorskom planu pokus, ubrzano se povećava i broj stanja pokusa koje je potrebno izvesti [23]. Stoga se broj faktora ograničava na pet zbog obujma pokusa.

Utjecaj faktora se definira kao promjena u izlaznoj varijabli (odziv) uzrokovana promjenom razine faktora. To se često naziva glavni utjecaj jer se odnosi na primarne faktore u istraživanju.



Slika 6. Faktorski plan pokusa na dvije razine bez interakcije

Na slici 6. vidimo faktorski plan pokusa s dva faktora, A i B, na dvije razine. Te razine nazivamo "niža" i "viša" i označavamo ih sa "-" i "+". Glavni utjecaj faktora A u planu pokusa na dvije razine predstavlja razliku između prosječne vrijednosti na višoj razini faktora A i prosječne vrijednosti na nižoj razini faktora A, prema sljedećoj jednadžbi:

$$A = \frac{y(A^+, B^-) + y(A^+, B^+)}{2} - \frac{y(A^-, B^-) + y(A^-, B^+)}{2} \quad (7)$$

$$A = \frac{30 + 40}{2} - \frac{10 + 20}{2} = 20$$

Povećanje faktora A od niže razine na višu razinu uzrokuje prosječno povećanje odziva za 20 jedinica.

Slično prethodnome, glavni utjecaj faktora B iznosi:

$$B = \frac{y(A^+, B^+) + y(A^-, B^+)}{2} - \frac{y(A^+, B^-) + y(A^-, B^-)}{2} \quad (8)$$

$$B = \frac{40 + 20}{2} - \frac{30 + 10}{2} = 10$$

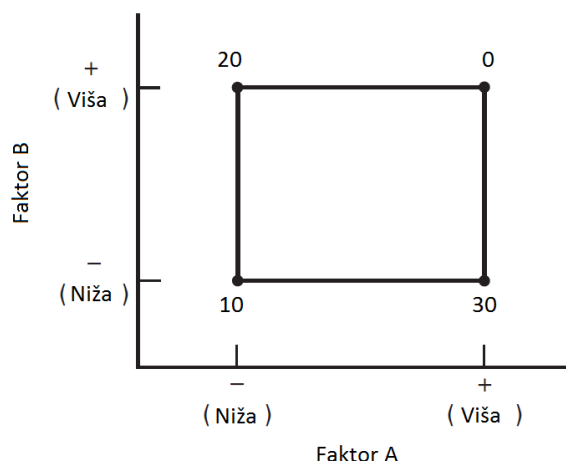
U pokusima kod kojih oba faktora imaju dvije razine, utjecaj AB interakcije jednaka je razlici između srednjih vrijednosti dijagonala te se računa prema formuli:

$$AB = \frac{y(A^-, B^+) + y(A^+, B^-)}{2} - \frac{y(A^-, B^-) + y(A^+, B^+)}{2} \quad (9)$$

$$AB = \frac{20 + 30}{2} - \frac{10 + 40}{2} = 0$$

Vidimo da nema interakcije između A i B.

Kod nekih pokusa možemo naći da razlika u odzivu između razina jednog od faktora nije ista kod svih razina drugih faktora. Kod ovakvih pojava, riječ je o interakciji između faktora. Sljedeća slika 7. prikazuje takav primjer faktorskog plana pokusa na dvije razine.



Slika 7. Faktorski plan pokusa na dvije razine s interakcijom

Na nižoj razini faktora B (B^-), utjecaj faktora A iznosi:

$$A = 30 - 10 = 20$$

Na višoj razini faktora B (B^+), utjecaj A iznosi:

$$A = 0 - 20 = -20$$

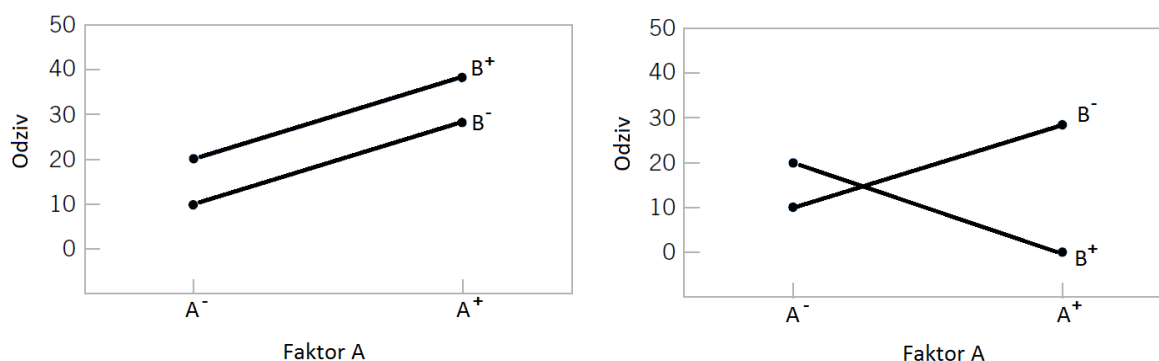
Zbog toga što utjecaj faktora A ovisi o odabranoj razini faktora B, dolazi do interakcije između A i B. Veličina utjecaja AB interakcije jednaka je razlici između srednjih vrijednosti dijagonala te se računa prema formuli:

$$AB = \frac{y(A^-, B^+) + y(A^+, B^-)}{2} - \frac{y(A^-, B^-) + y(A^+, B^+)}{2} \quad (10)$$

$$AB = \frac{20 + 30}{2} - \frac{10 + 0}{2} = 20$$

Jasno je da je interakcija ova dva faktora velika. Kada je interakcija velika, glavni učinci faktora uključenih u interakciju imaju jako malo praktično značenje. Stoga, poznavanje AB interakcije je puno korisnije nego poznavanje glavnog utjecaja, jer značajna interakcija može prikriti značaj glavnog učinka. Faktorsko planiranje pokusa je jedini način za otkrivanje interakcija između varijabli [23].

Na sljedećim slikama vidimo dijagrame odziva podataka faktora A za obje razine faktora B bez interakcije odnosno s interakcijom.



Slika 8. Faktorski plan pokusa bez interakcije i s interakcijom

Ovakvi interakcijski dijagrami često su jako korisni u tumačenju značajnih interakcija i kao prikaz rezultata pokusa. Međutim, oni ne bi trebali biti korišteni kao isključiva tehnika za analizu podataka jer je njihovo tumačenje subjektivno i njihov izgled često navodi na pogrešno zaključivanje.

Stoga, postoji drugi način prikazivanja koncepta interakcije. Ako se pretpostavi da su oba faktora kvantitativna (kao npr. temperatura, tlak, vrijeme, itd.) tada koristimo regresijski model prikazivanja za faktorski plan pokusa za dva faktora koji se zapisuje u obliku:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (11)$$

gdje je y funkcija odziva, β_n su parametri regresija čije vrijednosti moramo odrediti, x_1 je varijabla koja predstavlja faktor A, x_2 je varijabla koja predstavlja faktor B te ε oznaka nasumične pogreške. Varijable x_1 i x_2 su definirane kodnom skalom od -1 do +1 (viša i niža razina faktora A i B) i $x_1 x_2$ predstavljaju interakcije između x_1 i x_2 [26,23].

Dakle, ako je nekoliko faktora u faktorskom planu pokusa kvantitativno, koristi se odzivna površina za modeliranje odnosa između funkcije odziva y i faktora plana pokusa [26].

5.3 Metoda odzivne površine

Metoda odzivne površine (engl. *Response Surface Methodology - RSM*) je skup matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko faktora (nezavisne varijable) na promatrani odziv (zavisna varijabla) te se primjenjuju za razvoj, poboljšanje i optimiranje procesa. [29, 30]. Odziv je mjerljiva veličina kvalitete proizvoda ili procesa. Kada

se jednom ustanovi odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog modela odnosno odzivne funkcije, takav model može poslužiti za donošenje konkretnih zaključaka o pojavi te za optimizaciju procesa. Najčešće se koriste modeli pokusa koji daju odzivnu površinu drugog reda kako bi se obuhvatile moguće nelinearnosti [29]. Cilj metode odzivnih površina je pronaći kombinaciju utjecajnih faktora koji će dati optimalno rješenje te će u tom slučaju optimum procesa odgovarati minimumu ili maksimumu odzivne krivulje tj. površine uz postavljanje određenih ograničenja. Model kojim bi se vjerodostojno opisao proces, moguće je razviti samo ako proučavani faktori u pokusu doista utječu na proces, a podaci dobiveni pokusom su točni i precizni [30]. Statistička analiza podataka dobivena ispitivanjem može biti kvalitetno i brzo provedena korištenjem programskog paketa za analizu i planiranje pokusa Design Expert 7 [29, 30]. Program se primjenjuje za oblikovanje plana pokusa, izradu modela, procjenu utjecaja varijabli te za traženje optimuma varijabli za predviđanje ciljanog odziva.

Prednosti RSM metode su brzo i pouzdano postizanje rezultata, razumljivi interakcijski utjecaji različitih parametara i značajno smanjenje broja izvođenja pokusa potrebnih za procjenu više parametara i njihovih interakcija te stoga i smanjenje vremena i troškova. RSM metoda se uspješno primjenjuje za različite optimizacije procesa kao što su kemijski, biokemijski, fizikalni procesi, membranski procesi, napredni oksidacijski procesi i dr. [4].

Osnovna ideja metodologije odzivne površine je dobiti odnos utjecajnih (nezavisnih) faktora na zavisnu varijablu (odziv) kroz odzivnu funkciju. Također je moguće razlučiti utjecaje pojedinih članova modela, kao glavne utjecaje ili interakcije [29]. Zavisnu varijablu se može zapisati u obliku:

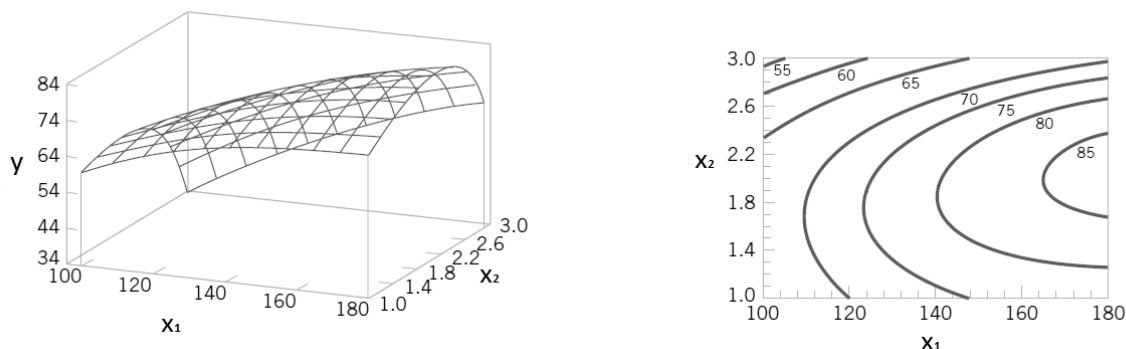
$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (12)$$

gdje je ε pogreška ili šum koji se javlja u odzivu y , a x_1 i x_2 nezavisne varijable. Ako se očekivana vrijednost odzivne funkcije može se izraziti kao:

$$E(y) = f(x_1, x_2) \quad (13)$$

tada zapisani izraz predstavlja i oblik odzivne površine. Odzivna površina se uglavnom prikazuje grafički ili u trodimenzionalnom dijagramu ili u konturnom dijagramu te se postavlja u cijelo eksperimentalno područje. U trodimenzionalnom dijagramu, svaka vrijednost x_1 i x_2 generira vrijednost y [31]. Konturni dijagram, koji u suštini daje konture odzivne površine, se upotrebljava kako bi se dvodimenzionalnim prikazom odzivna površina

lakše vizualizirala. Konture su krivulje konstantnog odziva ucrtane u x_1 , x_2 ravnini te svaka kontura odgovara određenoj visini odzivne površine [29].



Slika 9. Primjer odzivne površine u prostornom dijagramu i iste u konturnom dijagramu

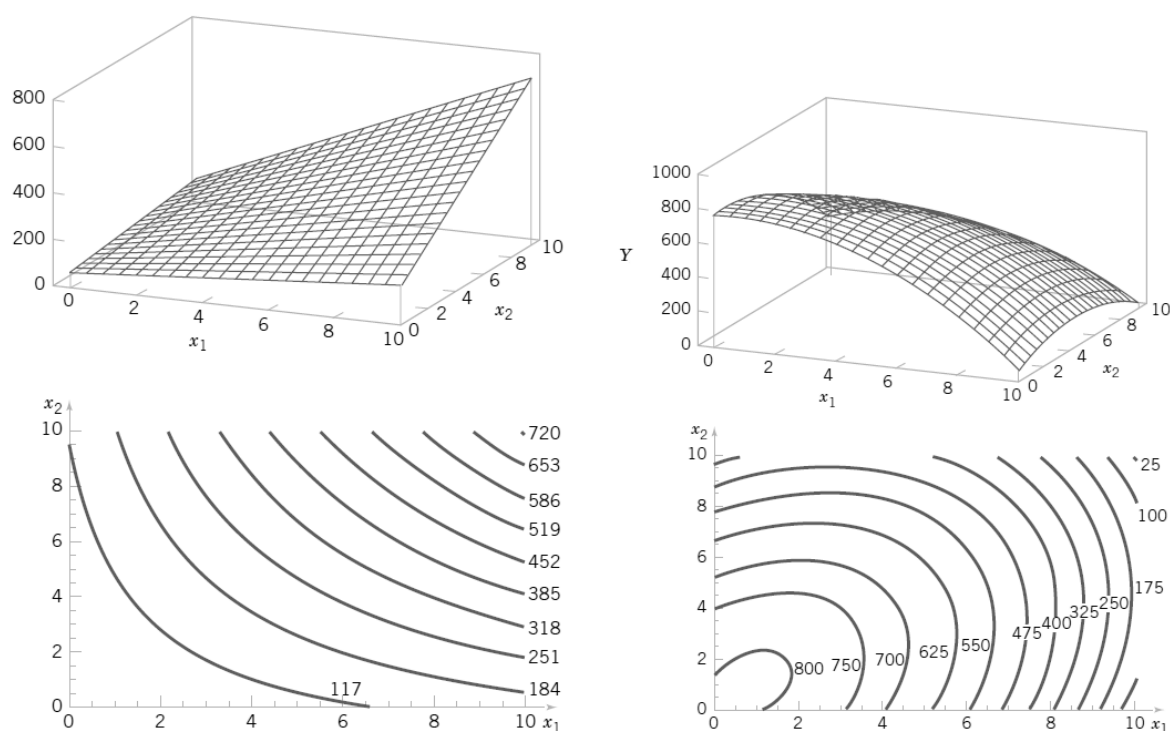
U većini RSM slučajeva, ne zna se pravi odziv funkcije f . [31] Prvi korak u RSM metodi je traženje odgovarajuće aproksimacijske veze odziva y i nezavisnih varijabli te se za to koristi polinom nižeg stupnja u odgovarajućim područjima nezavisnih varijabli x_i [29]. Ako odziv može biti definiran linearnom funkcijom nezavisnih varijabli tada je aproksimacijska funkcija model prvog reda te glasi:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (14)$$

U slučaju nelinearnosti odnosno neadekvatnosti procjene linearnom funkcijom potrebno je koristiti polinom višeg stupnja. U praksi najčešće upotrebljavan model je model drugog reda:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (15)$$

Modeli drugog reda prikazuju kvadratnu površinu kao što je minimum ili maksimum [31]. Koeficijenti regresije β su određeni primjenom metode minimizacije sume kvadrata odstupanja modela. Nakon određivanja koeficijenta funkcije odziva radi se analiza i test adekvatnosti odzivne funkcije. Ako je prikladna površina dobra aproksimacija stvarne odzivne površine, tada će analiza prikladne površine biti jednaka analizi cijelog procesa [29].



Slika 10. Primjeri prostornih dijagrama modela prvog (lijevo) i drugog reda (desno) s pripadajućim konturnim dijagramima

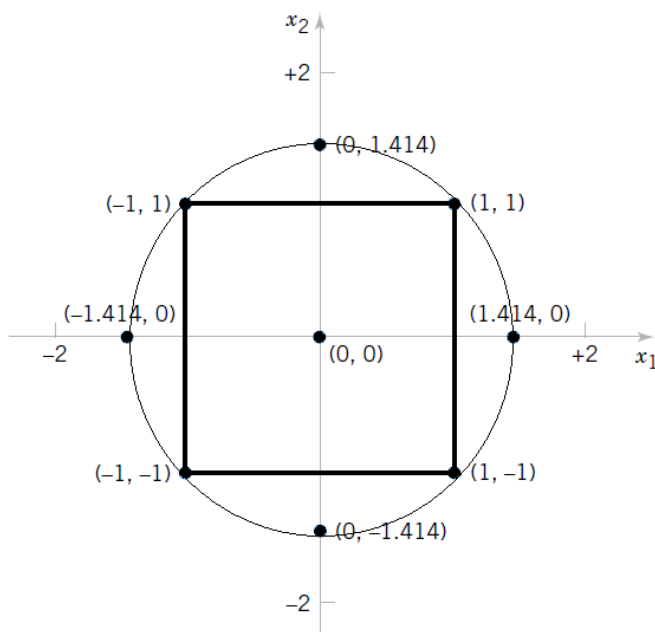
Dakle, dijagrami na slici 10 prikazuju odzivnu površinu i odziv kroz oblik krivulje u konturnom dijagramu i prostornom dijagramu [26].

Konačni cilj RSM-a je određivanje optimalnih uvjeta procesa i sustava, ili utvrđivanje područja faktora u kojem su radne specifikacije ili ograničenja zadovoljena [29].

Neki od najčešćih oblika planova pokusa su: centralno kompozitni plan (engl. *Central composite design* - CCD), plošno centriran kompozitni plan (engl. *Face centered composite design* - CCF), Box-Behnken (BBD), faktorski plan pokusa na tri razine 3^k [29].

Osnovni model pokusa je faktorski plan pokus 2^k čija je svrha dobivanje regresijske funkcije linearnog oblika s linearnim članovima. Radi potrebe evaluacije nelinearnosti te povećanja preciznosti na rubnim faktorskim stanjima pokusa te obuhvaćanja većeg dijela eksperimentalnog prostora provodi se modifikacija oblika dodavanjem novih stanja pokusa. Centralno kompozitni plan pokusa je model prvog reda (2^k) proširen dodavanjem centralnog stanja pokusa te stanja pokusa na osima jednako udaljenih od centralne točke (aksijalne točke) kako bi se omogućila procjena parametara modela drugog reda. Centralno kompozitni plan pokusa pripada u skupinu planova pokusa višeg stupnja te je najčešći u primjeni jer je relativno učinkovit s obzirom na potreban broj pokusa. Centralno kompozitni plan pokusa je

ujedno i alternativa 3^k modelu pri sastavljanju modela pokusa drugog reda, jer je broj izvođenja smanjen u usporedbi s potpunim faktorskim planom pokusa [29, 30]. Većina slučajeva koji se susreću u području strojarstva i tehnike, su slučajevi gdje je prisutna prilagodba modela drugog reda. [29]. Na sljedećoj slici prikazan je centralno kompozitni plan pokusa za dva faktora.



Slika 11. Centralno kompozitni plan pokusa za dva faktora

Centralna točka centralno kompozitnog plana pokusa daje informacije o nelinearnosti u odzivu, dok aksijalne točke daju mogućnost učinkovite procjene parametara drugog reda [29]. Dodavanjem točaka u središte pokusa prvenstveno ima za cilj procjenu pogreške pokusa. Budući da se ta stanja izvedu pod identičnim uvjetima, tj. identičnim razinama faktora, procjena pogreške pokusa iz tih podataka neovisna je o tome je li model pokusa linearan ili nelinearan te sadržava li interakcije višeg stupnja [30].

Broj pokusa koje je potrebno izvesti u centralno kompozitnom planu pokusa određuje se prema izrazu:

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (16)$$

gdje je k broj faktora, n_c broj ponavljanja centralne točke.

Dodavanjem stanja pokusa tako da su ona jednako udaljena od središta pokusa postiže se svojstvo rotatabilnost centralno kompozitnog plana pokusa te ono ovisi o udaljenosti aksijalnih točaka α od centra plana, a tu udaljenost možemo definirati kao:

$$\alpha = \sqrt[4]{F} \quad (17)$$

gdje je F broj faktorskih stanja pokusa ($F=2^k$ za slučaj potpunog faktorskog pokusa) [30]. Za centralno kompozitni plan pokusa za dva faktora ($k=2$), α iznosi 1,414. Rotatabilnost ujedno omogućava da je procjena pogreške modela jednaka u svim točkama koje su jednako udaljene od centra [30]. Izbor parametara α i n_c određuje svojstva plana pokusa te ovisi o broju faktora i broju ponavljanja istovrsnih točaka.

6 EKSPERIMENTALNI DIO

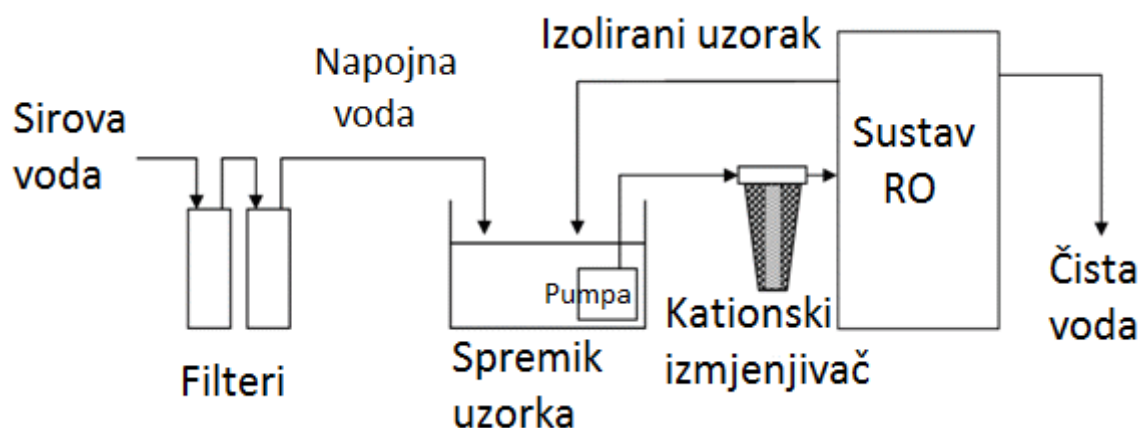
Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti primjenom odgovarajućeg plana pokusa optimalne vrijednosti parametara (sadržaj DOC-a i doza H_2O_2) pri kojima se ostvaruje maksimalno uklanjanje prirodnih organskih tvari u vodi UV/ H_2O_2 postupkom.

6.1 Karakterizacija parametara

6.1.1 Predmetna voda

U ispitivanju razgradnje prirodnih organskih tvari UV/ H_2O_2 postupkom koristila se modelna voda - otopina SRNOM (engl. *Suwannee River Natural Organic Matter*). Rijeka Suwannee izvire iz Okefenokee močvare u sjevernoj Georgii, SAD i teče sjeverozapadno od Meksičkog zaljeva. Okefenokee močvara sadrži velike količine naslaga treseta. Međutim, vjeruje se da većini otopljenog organskog ugljika u ovoj močvari doprinosi raspadnuta vegetacija. U svojem gornjem toku rijeke u Okefenokee močvari, rijeka Suwannee je zamućena. Koncentracija otopljenog organskog ugljika iznosi 25–75 mg/L, a pH vrijednost je manja od 4.0 [32].

IHSS (engl. *International Humic Substances Society*) je koristio ovu rijeku od 1983. godine kao mjesto uzorkovanja za standardne i referentne vodene huminske tvari. Visoka koncentracija prirodnih organskih tvari, relativno niske razine anorganskih soli te minimalan antropogeni utjecaj iz močvare Okefenokee čine rijeku Suwannee idealnom za prikupljanje velike količine prirodne organske tvari koje mogu biti distribuirane kao standardni ili referentni uzorak za znanstvenike diljem svijeta. Referentni uzorak SRNOM-a, identifikacijskog koda 1R101N, prikupljen je u 1999. godine na gornjem toku rijeke Suwannee na najjužnijoj brani. Voda rijeke Suwannee koncentrirana je korištenjem dva prenosiva sustava za reverznu osmozu (RO) (PROS/2S, Realsoft), od kojih svaki radi pri maksimalnom protoku od 4 L/min. Slijedeća slika prikazuje shematski prikaz procesa izolacije SRNOM-a reverznom osmozom.



Slika 12. Shematski prikaz procesa izolacije SRNOM-a reverznom osmozom

Proces izolacije SRNOM-a reverznom osmozom započinje predfiltriranjem sirove vode iz rijeke na uzastopnim filtrima promjera pora $0,45\ \mu\text{m}$. Protok predfiltrirane napojne vode prati se volumetrijskim brojilom protoka koji mjeri ukupni volumen obrađene vode s točnošću od $\pm 2\%$, a voda se uvodi u spremnik uzorka do razine koja odgovara volumenu od 40 L. Kako bi se spriječilo nakupljanje polivalentnih kationa kao što su Ca(II) , Al(III) i Fe(III) koji uzrokuju čepljenje RO membrana zbog taloženja kalcijeva karbonata (CaCO_3), željezovog hidroksida (Fe(OH)_3) itd., predfiltrirana voda propušta se obično kroz kolonu kationskog izmjenjivača u H^+ ili Na^+ formi. Upotreba H^+ iona kao izmjenjivog kationa uzrokuje postupni pad pH vrijednosti tokom obrade uzorka, dodatno sprječava nastajanje anorganskih precipitata i omogućuje uklanjanje HCO_3^- [33]. Nakon kationskog izmjenjivača, voda se pomoću pumpi cirkulira kroz sustav RO. Sustav RO uključuje dvije paralelne membrane koje odvajaju relativno čistu vodu (permeat), koja se odbacuje, od koncentriranog uzorka (retentat) koji se vraća natrag u spremnik za uzorke. U spremniku se održava konstantna razina vode volumena 40 L dodavanjem nove predfiltrirane vode, jer se odbacivanjem permeata gubi volumen. Vraćanjem retentata i dodavanjem nove filtrirane vode u spremnik za uzorke, postupno rastu koncentracije otopljenih organskih tvari. Postupak se ponavlja (oko 40 puta) sve dok nije obrađen dovoljan volumen napojne vode, nakon čega se izolirani, djelomično odsoljeni SRNOM ispušta iz spremnika za uzorke, RO sustava, itd. Zatim se, prethodno potpuno odsoljeni i smrznuti izolirani SRNOM, stavlja u liofilizator na sušenje. Nakon sušenja, smjesa grubih suhih ljuskastih čestica izoliranog SRNOM-a, pretvara se prosijavanjem kroz sito od nehrđajućeg čelika promjera pora $152\ \mu\text{m}$ u konzistentni, fini prah [34].

Tablica 2. Parametri IHSS referentnog materijala 1R101N, prikupljenog 1999. godine

Parametar		Jedinica	Vrijednost
Trajanje prikupljanja		dan	9
Volumen		L	14 990
Sirova voda	DOC	mg/L C	39,2
	pH	-	3,9
	El. vodljivost	μS/cm	39,5
Δ DOC	početni	%	92,9
	konačni	%	88
Dobivena masa SRNOM		g	1 060

Osnovna otopina SRNOM koncentracije 200 mg/L dobivena je otapanjem 0,1 g IHSS NOM izvaganog na analitičkoj vagi (Nimbus model Adam NBL 254i) u 500 mL ultračiste vode specifičnog električnog otpora 18,2 MΩ cm pri 25 °C, < 5 ppb ukupnog organskog ugljika, dobivenom na uređaju Genpure UV tvrtke TKA. Tako napravljena otopina ostavljena je preko noći na magnetskoj miješalici (IKA RH basic 2) u uvjetima potpunog mraka i sobnoj temperaturi (~25 °C). Prije izrade radnih otopina SRNOM-a, osnovna otopina se profiltrirala kroz 0,45 μm PES membranski filter (FilterBio Membrane Co., Labex Ltd.) pomoću vakuum pumpe. Filter je prethodno ispran ultračistom vodom te potom s malo uzorka. Sadržaj otopljenog organskog ugljika osnovne otopine SRNOM-a, mjeren kao NPOC, iznosio je približno 80 mg/L.

Radne otopine SRNOM-a za odgovarajuća stanja pokusa dobivene su razrjeđivanjem osnovne otopine ultračistom vodom te im se dodatkom pufera pH vrijednost dovodila na 7. Koncentracija radne otopine za odgovarajuća stanja pokusa računala se prema sljedećem izrazu:

$$V_1 = V_2 \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (18)$$

gdje je: V_1 - volumen osnovne otopine SRNOM-a u L,

V_2 - ukupni volumen radne otopine SRNOM-a u L,

γ_1 - koncentracija osnovne otopine SRNOM-a u mg/L,

γ_2 - potrebna koncentracija radne otopine SRNOM-a u mg/L.

Pufer koncentracije 20 mmol/L pripremao se iz soli KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 (p.a. Kemika, Zagreb) te se dodavao radnoj otopini SRNOM u prethodno izvaganim koncentracijama. Po miješanju puferirane radne otopine ispitala se pH vrijednost na pH-metru (Mettler-Toledo International Inc., model Sevencompact pH/Ion S220), koji je prethodno kalibriran u tri točke (pH 4, 7 i 9,21) te se dodatna korekcija vršila dodavanjem 0,1 N NaOH (p.a. Kemika, Zagreb) do postizanja pH vrijednosti od 7. Kontrola pripremljene radne otopine SRNOM-a vršila se mjerenjem na TOC analizatoru. Dnevno se pripremala svježa radna otopina SRNOM-a za potrebe izvođenja pokusa razgradnje.

6.1.2 Vodikov peroksid

Vodikov peroksid dodavao se modelnoj vodi prema unaprijed određenim i izračunatim dozama. Od ukupno 105 mL radne otopine koja se izlaže UV svjetiljki, 100 mL je modelna voda, a 5 mL je razrijeđena koncentracija 30%-tnog H_2O_2 (Gram-mol d.o.o., $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$). Prije pokretanja svakog eksperimenta, radna otopina s dodatkom H_2O_2 se tijekom 5 minuta dobro izmiješa na magnetskoj miješalici, a potom se u otopinu uroni UV svjetiljka što je ujedno i trenutak u kojem započinje eksperiment ($t = 0 \text{ min}$). Priprava potrebnih doza H_2O_2 odvijala se neposredno prije pokretanja eksperimenata pri čemu se pazilo da osnovna otopina H_2O_2 prethodno postigne sobnu temperaturu. Radi kontrole pripremljene koncentracije H_2O_2 , spektrofotometrom su se određivale UV apsorbancije pri valnim duljinama od 254 nm i 240 nm (A_{254} i A_{240}) koje su se onda uspoređivale s prethodno izračunatim vrijednostima apsorbancija za zadanu koncentraciju peroksida. Koncentracija se računala prema sljedećem izrazu:

$$\gamma_1 = \gamma_2 \frac{V_2}{V_1} \quad (19)$$

gdje je: γ_1 - koncentracija H_2O_2 u vodenj otopini u mg/L,

γ_2 - koncentracija H_2O_2 u 105 mL radne otopine u mg/L,

V_2 - ukupni volumen radne otopine koji se izlaže UV zračenju u L,

V_1 - volumen razrijeđene koncentracije 30%-tnog H_2O_2 koji se dodaje uzorku vode u L.

UV apsorbancija se određuje prema sljedećem izrazu:

$$A_{254} = \varepsilon_{254} \cdot c \cdot l \quad (20)$$

gdje je: A_{254} – apsorbancija na valnoj duljini 254 nm [cm^{-1}],

$\varepsilon_{254} = 19,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – molarni apsorpcijski koeficijent za vodikov peroksid na valnoj duljini 254 nm [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$],

$c = \frac{\gamma}{M}$ – molarna koncentracija H_2O_2 u otopini [mol L^{-1}]; γ – masena koncentracija H_2O_2 [$\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$], M – molarna masa H_2O_2 [g mol^{-1}],

l – duljina puta svjetlosti kroz uzorak, u ovom slučaju duljina puta kroz kivetu [cm].

6.2 Laboratorijski eksperimentalni sustav i mjerna oprema

6.2.1 UV reaktor

Reaktor prikazan na slici 13. koristio se za izvođenje eksperimenata, tj. za izlaganje radne otopine UV zračenju. Reaktor se sastoji od cilindričnog staklenog kućišta ($D = 28 \text{ mm}$, $H = 202 \text{ mm}$) s priključcima za ulaz i izlaz rashladnog sredstva koji struji kućištem radi regulacije temperature te od staklene epruvete smještene unutar kućišta, tj. uronjene u demineraliziranu vodu koja služi kao rashladni spremnik između rashladnog sredstva (antifriz) i radne otopine u epruveti. Rashladno sredstvo se hladilo u rashladnoj kupki tvrtke Lauda, model Ecosilver, ECO E4. Zbog zagrijavanja UV svjetiljke tokom rada, postavljen je ventilator za hlađenje pored reaktora u visini lampe. UV svjetiljka se uključivala 15 min prije početka ispitivanja da bi se ustalila temperatura, odnosno intenzitet zračenja.



Slika 13. UV reaktor

Kao izvor UV zračenja koristila se niskotlačna živina svjetiljka tvrtke UVP, model Pen-Ray PS-1, 99-0055-02, koja emitira pri valnoj duljini od 254 nm. Radi usporedbe laboratorijskih ispitivanja razgradnje organskih spojeva postupcima koji se temelje na primjeni UV zračenja, potrebno je poznavati intenzitet izvora svjetlosti, tj. intenzitet UV svjetiljke (I_0), odnosno fluks fotona (P_0). Jedan od načina za njihovo određivanje je kemijska aktinometrija (engl. *chemical actinometry*) koja koristi reakciju spoja (aktinometra[‡]) s fotonima određene valne duljine (λ). Odvijanje reakcije prati se uobičajenim analitičkim tehnikama (spektrofotometrija, tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti i dr.), a dobivena brzina razgradnje odabranog aktinometra može se pretvoriti u intenzitet svjetlosti UV svjetiljke, odnosno fluks fotona.

Brzina razgradnje aktinometrijskog spoja ($-d[C]/dt$) umnožak je intenziteta upadne svjetlosti (I_0), kvantnog iskorištenja (Φ) i dijela intenziteta svjetlosti kojeg apsorbira odabrani aktinometar (f):

[‡] Kemijski aktinometar ili dozimetar je kemijski sustav (tekućina, plin, krutina) koji se podvrgava reakciji induciranoj svjetlošću pri određenoj valnoj duljini λ , za koju je kvantno iskorištenje $\Phi(\lambda)$ točno poznato. Mjerenje brzine reakcije omogućuje izračun apsorbiranog toka (fluksa) fotona.

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \phi f \quad (21)$$

Kvantno iskorištenje fotokemijske reakcije $\Phi(\lambda)$ je broj razgrađenih molekula podijeljen s brojem apsorbiranih kvanata (fotona) određene valne duljine u istom vremenskom razdoblju. Kako je koncentracija aktinometrijskog spoja (C) izražena u jedinici mol L^{-1} , a Φ i f su bezdimenzijske veličine, jedinica intenziteta upadne svjetlosti (I_0) je $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, odnosno $\text{einstein L}^{-1} \text{s}^{-1}$, pri čemu je einstein definiran kao Avogadrov broj fotona, odnosno mol fotona [35]. Udio apsorbirane svjetlosti (f) prikazuje sljedeći izraz:

$$f = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (22)$$

gdje je I intenzitet svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak, tj. neapsorbirani dio upadne svjetlosti.

Omjer upadne i transmitirane (propuštene) svjetlosti (I_0/I) može se izvesti iz Beer–Lambertovog zakona:

$$A = \varepsilon l[C] = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (23)$$

gdje je A apsorbancija, ε molarni apsorpcijski koeficijent u $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a l duljina puta svjetlosti u cm. Iz jednadžbi (22) i (23) slijedi izraz za udio apsorbirane svjetlosti:

$$f = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-A} = 1 - 10^{-\varepsilon l[C]} \quad (24)$$

Prema tome, jednadžba (21) poprima oblik iz kojeg se može izraziti intenzitet upadne svjetlosti I_0 :

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \phi (1 - 10^{-\varepsilon l[C]}) \quad (25)$$

odnosno oblik

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{\phi P_0}{V} (1 - 10^{-\varepsilon l[C]}) \quad (26)$$

iz kojeg se može izraziti fluks fotona P_0 , pri čemu je V volumen ispitivanog aktinometrijskog spoja u L. Izraz (26) može se dodatno pojednostavniti uvođenjem oznake $D = \varepsilon l[C]$, gdje je D unutarnja optička gustoća aktinometrijske otopine (apsorbancija) u trenutku t [36]:

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{\phi P_0}{V} (1 - 10^{-D}) \quad (27)$$

Za određivanje fluksa fotona (P_0), potrebno je naći rješenje obične nelinearne diferencijalne jednačbe prvog reda prikazane izrazom (26) i u skladu s time provesti eksperiment razgradnje aktinometrijskog spoja u vremenu. Odabrani aktinometrijski spoj je vodikov peroksid (H_2O_2) jer se pokazao prikladnim u određivanju toka fotona niskotlačne živine svjetiljke koja emitira gotovo monokromatsko UV svjetlo pri valnoj duljini od 254 nm [36].

Analitičko rješenje diferencijalne jednačbe (27) glasi:

$$\ln\left(\frac{10^D - 1}{10^{D_0} - 1}\right) = -2,3 \frac{\phi P_0}{V} \varepsilon l t \quad (28)$$

Uz supstitucije $\chi = \frac{V}{2,3\phi\varepsilon l}$ i $F(t) = \chi \ln\left(\frac{10^{D_0}-1}{10^D-1}\right)$ dobije se jednačba pravca $F(t) = P_0 t$ u kojoj je nagib pravca P_0 tražena vrijednost fluksa fotona ispitivane UV svjetiljke izražena u jedinici einstein s^{-1} .

Praćenjem pada koncentracije otopine vodikovog peroksida u vremenu izračunane su vrijednosti $D = D(t)$ te je dobiven regresijski pravac $F(t) = 1,368 \times 10^{-7} t$ uz vrijednost koeficijenta determinacije $r^2 = 0,996$.

Sljedeća tablica i dijagram prikazuju eksperimentalne podatke kemijske aktinometrije vodikovog peroksida.

Tablica 3. Kinetika fotolize vodene otopine H_2O_2 i određivanje fluksa fotona UV-C svjetiljke

t, s	$[H_2O_2], \text{ mol L}^{-1}$	$D, -$	$\chi, \text{ mol}$	$\text{Ln}((10^{D_0}-1)/(10^D-1))$	$F(t), \text{ mol}$	$P_0, \text{ mol L}^{-1}$
0	0,02428	0,535	0,003939	0	0	$1,368 \times 10^{-7}$
600	0,02388	0,527		0,029	0,000113	
1800	0,02315	0,511		0,082	0,000322	
3600	0,02261	0,498		0,122	0,000482	
5400	0,02178	0,480		0,185	0,000727	
7200	0,02095	0,462		0,248	0,000977	
9000	0,02007	0,443		0,317	0,001248	
10800	0,01939	0,428		0,372	0,001463	

Parametri koji su potrebni za aktinometriju:

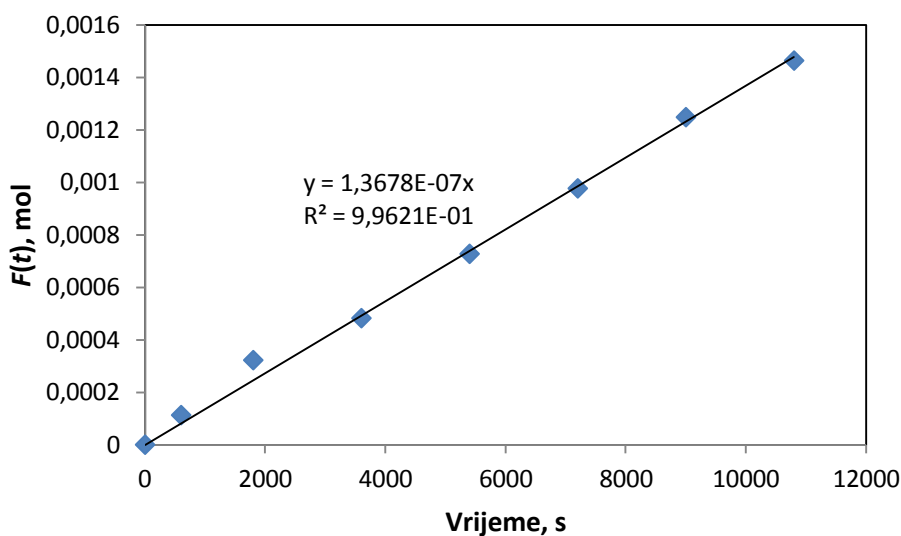
Volumen otopine H_2O_2 u reaktoru $V = 0,1 \text{ L}$

Molarni apsorpcijski koeficijent $\varepsilon = 19,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Kvantno iskorištenje $\Phi(\lambda = 254 \text{ nm}) = 0,5$

Duljina puta svjetlosti $l = 1,125$ cm

Vrijednost fluksa fotona P_0 određena na UV svjetiljci na temelju kemijske aktinometrije vodikovog peroksida iznosi $1,368 \times 10^{-7}$ einstein s^{-1} .



Slika 14. Eksperimentalno određivanje fluksa fotona UV-C svjetiljke

6.2.2 UV-Vis spektrofotometar

Spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak vode te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Apsorbancija se može odrediti preko sljedećeg izraza, koji ujedno predstavlja Beer–Lambertov zakon:

$$A_{254} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{254}cl \quad (29)$$

gdje je: A_{254} – apsorbancija na valnoj duljini 254 nm [cm^{-1}],

ε_{254} – molarni apsorpcijski koeficijent na valnoj duljini 254 nm [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$],

c – molarna koncentracija tvari u otopini [$mol \cdot L^{-1}$]

l – duljina puta svjetlosti kroz uzorak, u ovom slučaju duljina puta kroz kivetu [cm].

Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Pri određivanju apsorbancije uzorak vode se smješta u kivetu širine 1 cm, načinjenu od kvarcnog stakla koje propušta vidljivo i UV zračenje te se pomoću UV-Vis spektrofotometra određuje apsorbancija organskih tvari pri valnoj duljini od 254 nm. Apsorbancija se određivala na instrumentu tvrtke Hewlett Packard, model 8453 u modelnoj vodi bez dodatka H_2O_2 , u modelnoj vodi uz dodatak H_2O_2 bez UV zračenja (nakon 4 min miješanja), nakon

svakih 10, 30, 60, 90, 120, 150 i 180 minuta trajanja eksperimenta uz UV zračenje, te pri kontroli potrebne doze H_2O_2 .



Slika 15. UV-VIS spektrofotometar (HP 8453)

6.2.3 Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator

TOC analizator tvrtke Shimadzu (TOC-V_{CPH}) služi za mjerenje koncentracije ugljika u uzorcima vode. Instrument radi na principu katalitičkog izgaranja mikrolitarskih količina uzorka u peći na temperaturi od 680 °C gdje se uzorak pretvara u plinovito stanje te se prolaskom nastalih plinova kroz nedisperzijski infracrveni detektor (engl. *non-dispersive infrared* – *NDIR*) bilježi nastala količina CO₂. Daljnjim računalnim konverzijama koje čine programsku podršku instrumenta dobivaju se rezultati sadržaja otopljenog organskog ugljika u uzorku.

Instrument ima mogućnost određivanja četiri različite modifikacije ugljika u vodi i to:

1. ukupni ugljik (engl. *total carbon* – *TC*),
2. anorganski ugljik (engl. *inorganic carbon* – *IC*),
3. TC-IC,

4. NPOC (engl. *non-purgeable organic carbon*) koji se dobiva uz prethodno zakiseljivanje uzorka na pH 2–3 i propuhivanje sintetskim zrakom čime se prije katalitičke oksidacije uklanja anorganskih ugljik iz vode.

Za određivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika koristila se NPOC metoda.



Slika 16. Uredaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika – TOC analizator (Shimadzu TOC-V_{CPH})

Netom prije početka eksperimenata, napravljena je kalibracija uređaja certificiranim referentnim materijalom proizvođača Inorganic Ventures, TOCKHP1, 1000 µg/mL C.

Tijekom eksperimenta, uzorak za ispitivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika uzimao se prije samog početka eksperimenta iz radne otopine SRNOM-a bez dodatka vodikovog peroksida te po samom završetku pokusa, tj. nakon 180 min.

6.3 Eksperimentalni postupak

Ispitivanja su se vršila izlaganjem radne otopine UV zračenju pri različitim početnim koncentracijama DOC-a i vodikovog peroksida, radi pronalaženja optimalnih koncentracija za koje je razgradnja prirodne organske tvari najveća. Isto tako, ispitana je i mogućnost izravne fotolize bez vodikovog peroksida te oksidativne razgradnje prirodnih organskih tvari u

reakciji s vodikovim peroksidom. U reaktoru se tijekom izvođenja eksperimenata održavala konstantna temperatura ($20 \pm 0,5$) °C reguliranjem temperature rashladnog sredstva. Eksperiment se provodio u laboratorijskim uvjetima pri temperaturi od približno 25 °C. Nakon što se temperatura UV svjetiljke, reaktora i rashladnog sredstva ustalila, u reaktor se uranja epruveta sa 105 mL radne otopine (100 mL modelne vode određene koncentracije otopljenog organskog ugljika i 5 mL otopine vodikovog peroksida također određene koncentracije) te se u epruvetu postavlja UV svjetiljka. Reaktor se postavlja na magnetsku miješalicu, koja osigurava konstantno miješanje radne otopine. Svaka serija ispitivanja trajala je 180 minuta te se nakon svakog unaprijed određenog vremenskog intervala (0, 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min) uzima približno 3 mL uzorka za mjerenje UV apsorbancije uz stalnu kontrolu temperature otporničkim termometrom (model Testo 110). Na kraju svakog ispitivanja odredila se pH-vrijednost otopine i sadržaj otopljenog organskog ugljika (najčešće u duplikatu).

6.3.1 Preliminarni pokusi

U svrhu optimizacije uklanjanja prirodnih organskih tvari UV/H₂O₂ postupkom provedeno je nekoliko preliminarnih pokusa u kojima se za odabranu fiksnu vrijednost DOC-a mijenjala doza H₂O₂. Odabir koncentracija H₂O₂ temeljio se na iskustvu stečenom pri izradi završnog rada. Sljedeća tablica prikazuje plan prvog niza preliminarnih pokusa.

Tablica 4. Vrijednosti koncentracija prvog dijela preliminarnih pokusa

Pokus	Koncentracija DOC-a, mg/L C	Doza H₂O₂, mg/L
1	5	10
2	5	50
3	5	250
4	5	500
5	5	750

Na temelju analize rezultata tih pokusa određena su ostala stanja preliminarnih pokusa koja se trebaju ispitati – procijenjen je lokalni optimum doze H₂O₂ pri kojoj je uklanjanje POT-a najveće te se u nastavku pristupilo izvođenju pokusa uz konstantnu dozu vodikovog peroksida mijenjajući sadržaj DOC-a u modelnoj vodi. Rezultati preliminarnih pokusa su se analizirali

te koristili za stvaranje glavnog plana pokusa. Iduća tablica prikazuje plan drugog niza preliminarnih pokusa.

Tablica 5. Vrijednosti koncentracija drugog dijela preliminarnih pokusa

Pokus	Koncentracija DOC-a, mg/L C	Doza H ₂ O ₂ , mg/L
1	2	250
2	5	250
3	5	250
4	5	250
5	10	250

6.4 Potrošnja električne energije potrebna za smanjenje koncentracije onečišćivala za jedan red veličine (E_{EO})

Iako je uklanjanje organskih onečišćivala naprednim oksidacijskim postupcima (AOP) vrlo složena problematika koja uključuje veći broj elementarnih kemijskih reakcija, ukupna kinetika, odnosno brzina uklanjanja specifične tvari pa čak i smanjenje sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) često se može opisati fenomenološki jednostavnim izrazima za brzinu reakcije koji su ili nultog ili prvog reda s obzirom na organsko onečišćivalo [37].

E_{EO} donosi informaciju o broju kilovat sati (kWh) električne energije koji je potreban za smanjenje koncentracije onečišćivala u 1 m³ vode za jedan red veličine. Ova izvedbena značajka osigurava izravnu vezu s električnom učinkovitošću naprednog oksidacijskog postupka (niže vrijednosti upućuju na višu učinkovitost) neovisno o tipu sustava i time omogućuje izravnu usporedbu različitih naprednih oksidacijskih tehnologija.

E_{EO} se koristi u slučajevima u kojima je koncentracija onečišćivala niska, tj. u slučajevima u kojima je kinetika razgradnje prvog reda s obzirom na onečišćivalo, jer je količina električne energije potrebna da bi se koncentracija neke tvari smanjila za jedan red veličine neovisna o koncentraciji te tvari.

Za šaržni tip reaktora, vrijednosti E_{EO} (kWh m⁻³ red⁻¹) mogu se izračunati prema sljedećem izrazu:

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log\left(\frac{c_i}{c_f}\right)} \quad (30)$$

gdje je P snaga (kW) AOP sustava, t vrijeme reakcije (min), V volumen (L) otopine u reaktoru, dok su c_i i c_f početna, odnosno konačna koncentracija (mol/L) neke tvari.

Za reakcije prvog reda, brzina reakcije proporcionalna je koncentraciji reaktanta c na prvu potenciju, tj.:

$$\frac{dc}{dt} = -k'_1 c \quad (31)$$

Integriranjem izraza (31) dobiva se:

$$\ln\left(\frac{c_i}{c_f}\right) = k'_1 t \quad (32)$$

Izraz (32) može se zapisati i kao:

$$\log\left(\frac{c_i}{c_f}\right) = \log e \, k'_1 t \approx 0,4343 \cdot k'_1 t \quad (33)$$

Kombiniranjem izraza (30) i (33) dobiva se izraz za potrošnju električne energije E_{EO} u šaržnom načinu rada:

$$E_{EO} = 38,4 \frac{P}{V \cdot k'_1} \quad (34)$$

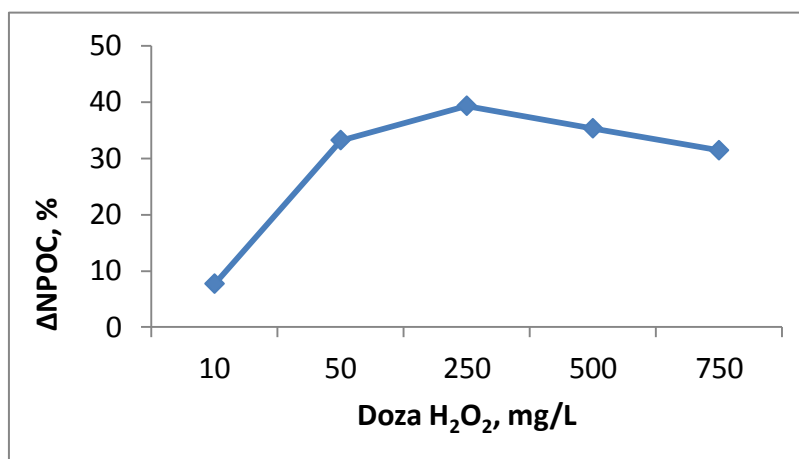
gdje je k'_1 konstanta brzine reakcije prvog reda (min^{-1}).

7 REZULTATI I RASPRAVA

Ovim ispitivanjima istražen je utjecaj različitih koncentracija otopljenog organskog ugljika i vodikovog peroksida u UV/H₂O₂ postupku na razgradnju prirodnih organskih tvari u modelnoj vodi primjenom faktorskog plana pokusa. Također je istražen utjecaj izravnog UV zračenja te utjecaj vodikovog peroksida bez UV svjetlosti na razgradnju prirodnih organskih tvari.

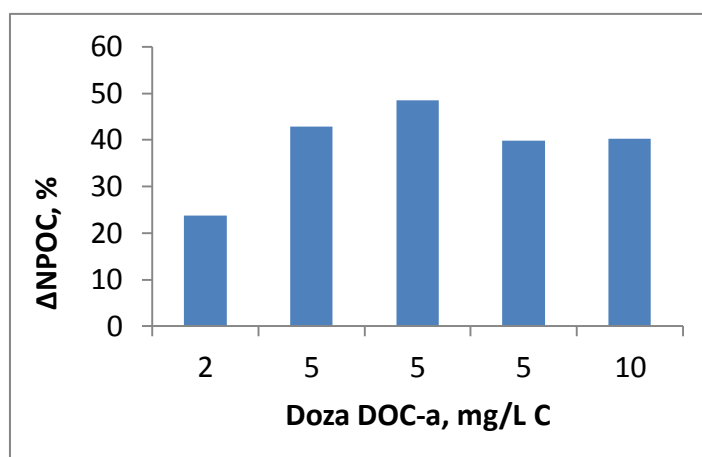
7.1 Rezultati preliminarnih pokusa

Nakon provođenja prvog djela preliminarnih pokusa, gdje se promatrao utjecaj promjene koncentracija H₂O₂ na razgradnju prirodnih organskih tvari uz konstantnu koncentraciju DOC-a koja je iznosila 5 mg/L, dobiven je dijagram optimiranja doze H₂O₂ za maksimalni pad koncentracije ugljika koji prikazuje slika 17. Ispitivale su se doze H₂O₂ od 10, 50, 250, 500 i 750 mg/L.



Slika 17. Dijagram optimiranja doze H₂O₂ za maksimalni ΔNPOC

Iz dijagrama vidimo da je najveći pad DOC-a zabilježen pri dozi H₂O₂ od 250 mg/L te će se ta koncentracija uzeti kao konstantna pri drugom djelu preliminarnih pokusa, kod kojih će se promatrati utjecaj promjene koncentracije DOC-a na razgradnju prirodnih organskih tvari. Ispitivale su se koncentracije DOC-a od 2, 5 i 10 mg/L od koji se srednja koncentracija DOC-a od 5 mg/L ponavljala tri puta te je u prosjeku imala najveći utjecaj na razgradnju POT-a, tj. razgradnja je bila najveća.



Slika 18. Dijagram optimiranja doze DOC-a za maksimalni Δ NPOC

Ponavljanjem srednje točke preliminarnog pokusa tj. koncentracije DOC-a od 5 mg/L i doze H_2O_2 od 250 mg/L, utvrdilo se da je moguće detektirati signal s obzirom na veličinu šuma.

Poznavajući koncentraciju DOC-a i dozu H_2O_2 pri kojima je pad otopljenog organskog ugljika bio najveći, možemo kvalitetnije definirati glavni pokus.

7.2 Rezultati glavnog pokusa

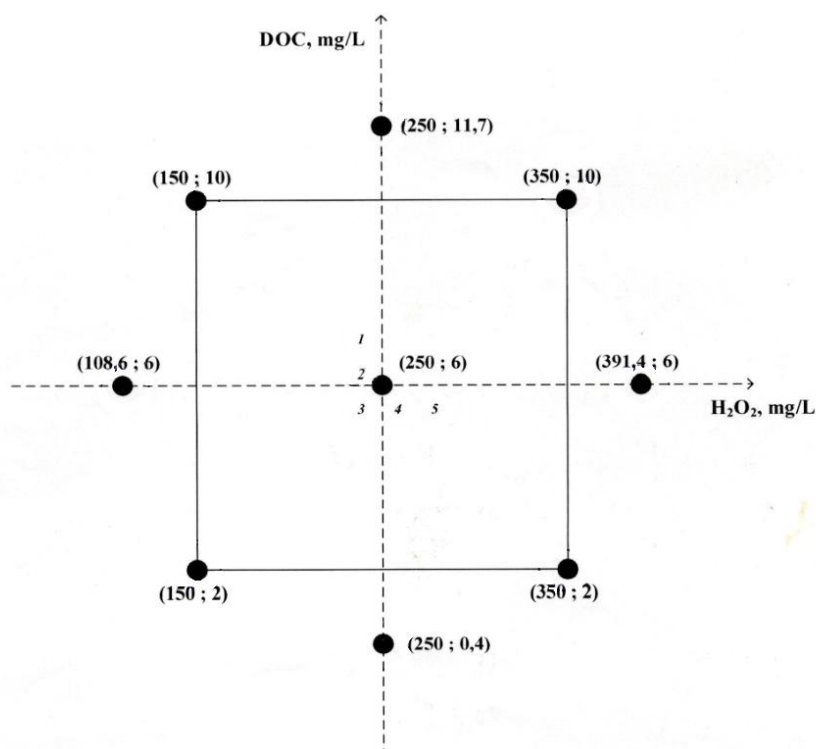
Za generiranje glavnog pokusa koristili su se faktorski planovi pokusa iz područja metode odzivne površine. Iz dobivenih rezultata preliminarnih pokusa određene su vrijednosti ulaznih faktora DOC-a i H_2O_2 dok su ostale vrijednosti održavane konstantnima. Iz toga je dobiven plan glavnog pokusa koji je potrebno izvesti kako bi se dobila optimalna koncentracija DOC-a i doze H_2O_2 za razgradnju prirodne organske tvari. Sljedeća tablica prikazuje plan glavnog pokusa.

Tablica 6. Plan glavnog pokusa

Redni broj	H ₂ O ₂ , mg/L	DOC, mg/L C
1	150	2
2	350	2
3	150	10
4	350	10
5	108,6	6
6	391,4	6
7	250	0,4
8	250	11,7
9	250	6
10	250	6
11	250	6
12	250	6
13	250	6

Planom pokusa utvrđeno je da je potrebno izvršiti 13 točaka pokusa. Dakle, ulazni faktori su koncentracija DOC-a i doza H₂O₂ te se istražuje utjecaj njihove promjene na izlazni faktor (odziv) koji je u ovom slučaju pad otopljenog organskog ugljika tj. Δ DOC.

Koristi se centralno kompozitni plan pokusa koji se sastoji od faktorskih stanja 2² faktorskog plana pokusa, aksijalnih stanja jednako udaljenih od središnjeg stanja te pet ponovljenih stanja u središtu. Kod ovog plana pokusa centralnu točku predstavlja doza H₂O₂ od 250 mg/L i koncentracija DOC-a od 6 mg/L, koja se pokazala optimalnom za razgradnju POT-a u preliminarnim ispitivanjima, te je ponavljana pet puta zbog procjene pogreške. Doze H₂O₂ na nižim i višim razinama su 150 i 350 mg/L, dok su koncentracije DOC-a na istima 2 i 10 mg/L. Ostale točke u tablici predstavljaju aksijalne točke. Točke plana glavnog pokusa prikazane su sljedećom shemom.



Slika 19. Shema centralno kompozitnog plana glavnog pokusa

Za analizu eksperimentalnih rezultata tj. aproksimaciju zavisne varijable (odziva) koristio se statistički program Design Expert 7. Iduća tablica prikazuje rezultate glavnog pokusa po redoslijedu izvođenja koji je generiran algoritmom slučajnih brojeva unutar samog programa.

Tablica 7. Rezultati glavnog pokusa

Redni broj	Redoslijed izvođenja	H ₂ O ₂ , mg/L	DOC, mg/L C	Kodirane vrijednosti		ΔDOC, %
				x1	x2	
7	1	250	0,4	0	-1,414	13,98
4	2	350	10	1	1	28,87
12	3	250	6	0	0	35,59
3	4	150	10	-1	1	34,60
11	5	250	6	0	0	37,68
8	6	250	11,7	0	1,414	34,27
1	7	150	2	-1	-1	24,66
6	8	391,4	6	1,414	0	35,22
9	9	250	6	0	0	29,76
5	10	108,6	6	-1,414	0	32,80
2	11	350	2	1	-1	33,13
13	12	250	6	0	0	33,99
10	13	250	6	0	0	35,10

Statističke značajke modela drugog stupnja da predvidi razgradnju prirodnih organskih tvari ispitane su analizom varijance (ANOVA). U nastavku će biti prikazani rezultati analiza varijance (ANOVA) kvadratnog modela za razgradnju POT-a. Mala vrijednost vjerojatnosti ($p < 0,05$) pokazuje da je model značajan. Analizom varijance dobiveni su značajni članovi koji postaju dio modela.

Tablica 8. Analiza varijance (ANOVA) za razgradnju prirodne organske tvari

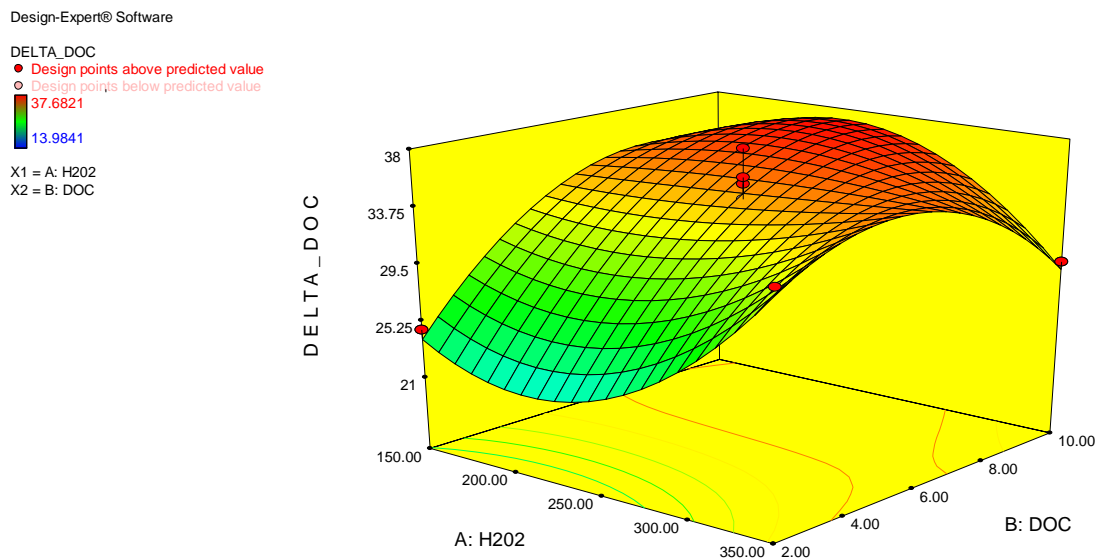
Izvor varijacije		Suma kvadrata odstupanja	df	Procijenjena varijanca	F-vrijednost	p-vrijednost vjerojatnosti>F	Napomena
Model		435,19	6	72,53	11,50	0,0045	Značajno
A-H ₂ O ₂		4,77	1	4,77	0,76	0,4180	
B-DOC		212,43	1	212,43	33,67	0,0011	
AB		50,38	1	50,38	7,99	0,0301	
A ²		0,099	1	0,999	0,016	0,9044	
B ²		164,92	1	164,92	26,14	0,0022	
A ² B		69,05	1	69,05	10,95	0,0162	
Ostatak		37,85	6	6,31			
	Odstupanje od modela	3,47	2	1,73	0,20	0,8252	Nije značajno
	Čista pogreška	34,38	4	8,50			
Ukupno		473,04	12				

Učinkovitost modela je opisana koeficijentom determinacije R^2 koji za ovaj slučaj iznosi 0,92. Visoka vrijednost koeficijenta determinacije pokazuje visoku učinkovitost modela. Omjer signala i šuma S/N iznosi 11,454. Uz provjerenu strukturu odstupanja i uz prethodno navedene pozitivne pokazatelje modela smatra se da je model adekvatno oblikovan.

Model kvadratne jednadžbe za predviđanje odzivne funkcije tj. razgradnje prirodne organske tvari može se prikazati jednadžbom drugog reda uz interakcije ulaznih faktora (H₂O₂ i DOC). Stoga, regresijska jednadžba za ovaj slučaj glasi:

$$\begin{aligned} \Delta DOC = & -1,47009 \cdot 10^{-4} \cdot H_2O_2^2 \cdot DOC - 0,30489 \cdot DOC^2 + 8,93989 \\ & \cdot 10^{-4} \cdot H_2O_2^2 + 0,084832 \cdot H_2O_2 \cdot DOC - 1,48667 \cdot DOC \\ & - 0,38604 \cdot H_2O_2 + 53,13429 \end{aligned} \quad (35)$$

Kako bi se prikazao utjecaj ulaznih faktora (DOC i H₂O₂) na razgradnju POT-a, tj. na pad koncentracije otopljenog organskog ugljika, koristio se prostorni prikaz odzivne funkcije.



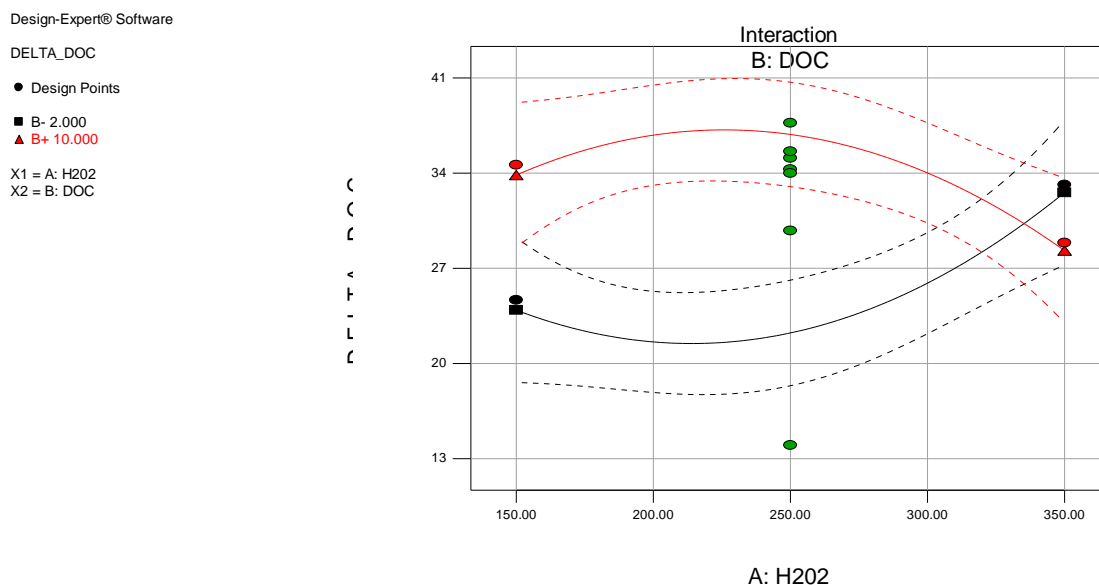
Slika 20. Prikaz odzivne površine modela

Optimalni uvjeti za razgradnju POT-a dobiveni su iz prostornog i konturnog dijagrama prikazanog na slici 20. te iz regresijske funkcije.

Dakle, za ispitivanje utjecaja naprednog oksidacijskog postupka UV/H₂O₂ na razgradnju POT-a primijenjene su doze peroksida od 108,6, 150, 250, 350, 391,4 mg/L. Pri niskim dozama H₂O₂, niska je i količina oksidacijskog sredstva - hidroksilnih radikala, što rezultira i niskom učinkovitosti postupka (slaba razgradnja mjerena malim padom vrijednosti otopljenog organskog ugljika). Povećanjem doze H₂O₂ na 250 mg/L, povećava se i razgradnja POT-a, dok se daljnjim povećanjem doze do 350 mg/L razgradnja POT-a smanjuje. Također su za ispitivanje utjecaja na razgradnju POT-a primijenjene različite koncentracije DOC-a od 0,4, 2, 6, 10, 11,7 mg/L C. Pri niskim koncentracijama DOC-a, slaba je razgradnja POT-a te se povećanjem koncentracije DOC-a povećava i njihova razgradnja do određene koncentracije nakon koje počne opet slabiti. Iz odzivne površine modela vidimo da je područje maksimalnog uklanjanja otopljenog organskog ugljika nešto malo niže od doze H₂O₂ od 250 mg/L te oko područja koncentracije DOC-a od 8 mg/L. Također možemo usporediti rezultate dobivene preliminarnim pokusima koji su dobiveni OFAT metodom s rezultatima glavnog pokusa dobivenih faktorskim planiranjem pokusa te vidjeti da se faktorskim planiranjem može preciznije prikazati eksperimentalni prostor s kvalitetnijim rezultatima.

Korištenjem optimalnih doza H_2O_2 dolazi do drastičnog pada UV apsorbancije od oko 67%, dok se kod rezultata TOC analize primjećuje pad koncentracije ugljika od oko 34%. Postotak pada koncentracije ugljika je konstantan tokom ispitivanja, a pretpostavlja se da potpuna razgradnja POT-a (mineralizacija) izostaje zbog pada koncentracije H_2O_2 tijekom postupka te samim time i potrebne koncentracije hidroksilnih radikala za učinkovitu razgradnju.

Dijagram interakcija pokazuje da postoji utjecaj nezavisnih varijabli (DOC-a i H_2O_2) i njihovih interakcija na zavisnu varijablu (odzivna varijabla) s obzirom na promjenu faktora H_2O_2 na nižoj i višoj razini faktora DOC-a. Dijagram interakcija je prikazan na sljedećoj slici.



Slika 21. Prikaz dijagrama interakcija

Sljedeća tablica prikazuje rezultate verifikacije koja se temelji na provođenju proizvoljnih pokusa u svrhu provjere točnosti regresijske funkcije.

Tablica 9. Vrijednosti verifikacija

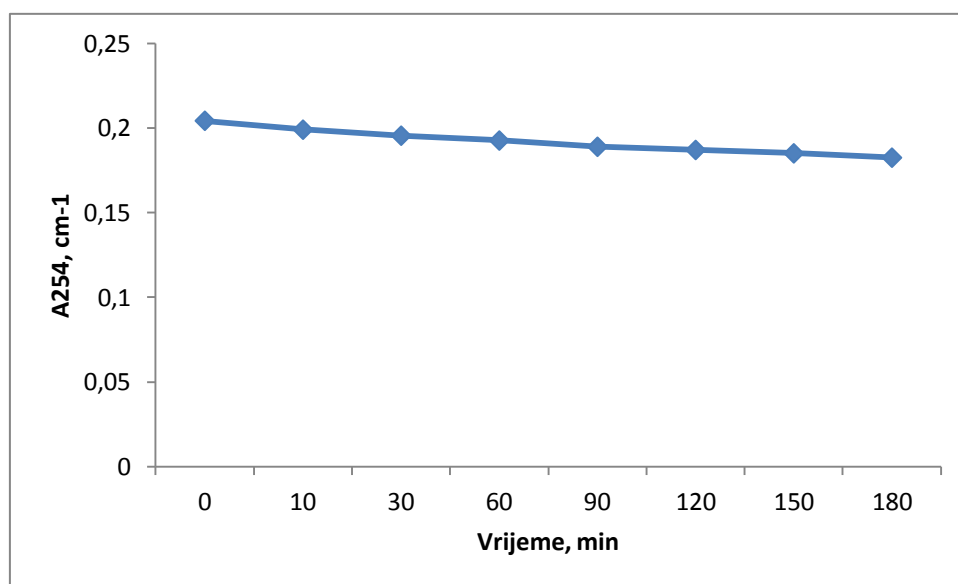
Verifikacija	DOC, mg/L C	H_2O_2 , mg/L	Rezultat $\Delta NPOC$, %	Donja gr. (95%) $\Delta NPOC$, %	Gornja gr.(95%) $\Delta NPOC$, %
1	5,132	193	30,13	29,49	34,88
2	7,766	314,7	32,82	32,33	37,96
3	9,836	238	30,73	33,49	40,86
4	3,444	211	26,32	24,24	30,1

Tablica prikazuje uklanjanje otopljenog organskog ugljika ($\Delta NPOC$) te gornju i donju granicu njihove očekivane vrijednosti. Iz rezultata vidimo da od četiri izvršene verifikacije, jedna

odstupa od granica intervala što može biti produkt grube pogreške te točke. S obzirom da se ostale točke verifikacije poklapaju s vrijednostima dobivenim regresijskim modelom možemo smatrati da je odzivna funkcija dobro definirana.

7.3 Rezultati izravne fotolize

Uzorak modelne vode izložen je izravnom UV zračenju u trajanju od 180 minuta. Rezultati pokazuju da je nakon 180 minuta UV apsorbancija pri valnoj duljini 254 nm smanjena za 10,7% te iznosi $0,18252 \text{ cm}^{-1}$. Rezultati TOC analize pokazuju da je koncentracija otopljenog organskog ugljika na kraju eksperimenta iznosila $4,95 \text{ mg/L}$ te se smanjila u odnosu na početnu vrijednost za 1,4%.

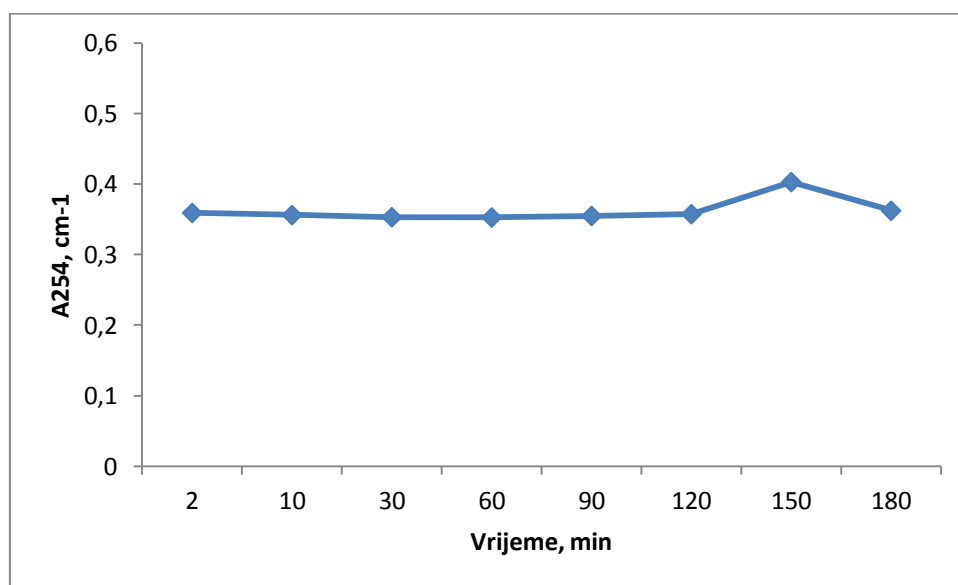


Slika 22. Izravna UV fotoliza

Kod ispitivanja utjecaja izravnog UV zračenja na učinkovitost postupka, primjećuje se da je došlo do malog pada UV apsorbancije na vrijednost $0,18252 \text{ cm}^{-1}$, što znači da su prirodne organske tvari u stanju apsorbirati UV zračenje koje dovodi do promjena u strukturi molekula. No, uspoređujući pad UV apsorbancije kod izravnog UV zračenja od oko 1,4% i pad UV apsorbancije kod UV zračenja u prisutnosti H_2O_2 od oko 67%, primjećujemo da je razlika velika. Rezultati TOC analize pokazuju da se koncentracija ugljika kod izravnog UV zračenja u trajanju od 180 minuta neznatno promijenila, što znači da nije došlo do značajnijeg uklanjanja POT-a.

7.4 Rezultati oksidativne razgradnje s vodikovim peroksidom

Ispitivanje se provelo uz dodatak H_2O_2 bez primijenjenog UV zračenja. Uzorku modelne vode dodala se doza od 250 mg/L H_2O_2 te se uz miješanje na magnetskoj miješalici u trajanju od 180 minuta ispitivala mogućnost razgradnje POT-a vodikovim peroksidom. Rezultati pokazuju da je nakon 180 minuta mjerenja UV apsorbancija pri 254 nm smanjena za približno 0,9% te na kraju iznosi $0,36251 \text{ cm}^{-1}$. Rezultati TOC analize pokazuju da koncentracija otopljenog organskog ugljika po završetku eksperimenta iznosi 6,132 mg/L, te se povećala u odnosu na početnu vrijednost za 0,39%. Vrijednost pH na početku iznosila je 7,01, a na kraju 6,39.



Slika 23. Pokušaj oksidativne razgradnje POT-a

Kod ispitivanja mogućnosti oksidativne razgradnje POT-a s H_2O_2 pri dozi od 250 mg/L bez primijenjenog UV zračenja ($t = 180 \text{ min}$), nisu opažene veće promjene u UV apsorbanciji.

7.5 Analiza razgradnih produkata primjenom tekućinske kromatografije ultravisoke djelotvornosti vezane na maseni spektrometar visoke razlučivosti s analizatorom vremena leta (UHPLC-Q-TOF-MF)

Prije analize uzorci sirove modelne vode ($\text{DOC} = 6 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$) i obrađene modelne vode ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; doza $\text{H}_2\text{O}_2 = 250 \text{ mg/L}$; $t = 3 \text{ h}$) profiltrirani su na PTFE membrani promjera pora $0,2 \mu\text{m}$. Uzorci ultračiste vode dobiveni na uređaju Genpure UV (TKA, Njemačka) uvijek su se obrađivali paralelno s uzorcima sirove i obrađene modelne vode. Sve korištene kemikalije bile su visokog stupnja čistoće – mravlja kiselina (Suprapur[®]) dobavljena je od tvrtke Merck

(Darmstadt, Njemačka), amonijev fluorid od tvrtke Sigma-Aldrich, dok su aceton i metanol (J. T. Baker, Nizozemska) bili LC-MS čistoće.

Razgradni produkti u obrađenoj modelnoj vodi određeni su tekućinskom kromatografijom ultravisoke djelotvornosti koja je vezana na maseni spektrometar visoke razlučivosti primjenom metode direktnog injektiranja. Analize su provedene na 1290 UHPLC sustavu (G4226A autosampler, G4220B binarna pumpa, G1316C modul za termostatiranje kolone) tvrtke Agilent Technologies, SAD. Separacija analita provedena je na RP koloni Acquity UPLC BEH C18 (150 mm × 2,1 mm, 1,7 μm). Volumen injektiranja iznosio je 100 μL. Komora za kolonu temperirana je na 55 °C. U negativnoj ionizaciji ESI(-), mobilne faze sastoje se od otapala A (1 mM amonijev fluorid) i otapala B (100% metanol), a 22,10-minutni gradijent mobilnih faza kretao se iz 100% A do 100% B, uz protok od 0,4 mL/min. Analiti su detektirani na 6550 i-Funnel Q-TOF-LC/MS-u (Agilent Technologies, SAD) uz brzinu detektora 4 GHz, rezoluciju 40.000 i točnost masa manju od 5 ppm. Ionizacija je provedena korištenjem dualnog AJS ESI (Agilent Jet Stream) izvora iona. Rezolucija u ESI(-) iznosila je 55966 na 1033,988109 m/z i 22683 at 112,985587 m/z . Analize su provedene u MS i MS/MS načinu rada s fiksnom energijom kolizije i u masenom rasponu 50–1000 m/z . Podaci su obrađeni pomoću programa MassHunter Workstation (Quantitative Analysis version B.07.00/ Build 7.0.457.0 for QTOF, Agilent Technologies, SAD).

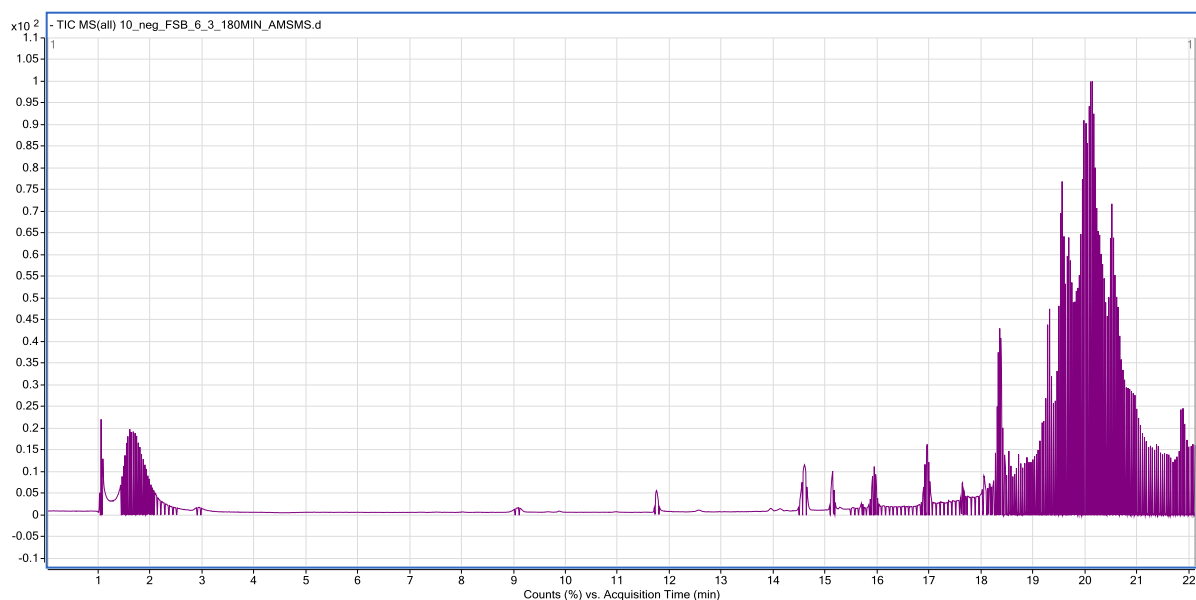
Rezultati neciljanog analitičkog pretraživanja (engl. *non-target screening*) obrađeni su pomoću nekoliko algoritama programa MassHunter i korištenjem osobnih baza podataka i biblioteka (engl. *personal compound database and library-PCDL*) pri čemu je obuhvaćeno oko 85000 organskih spojeva (Agilent Technologies, PCDL Metlin, Pesticide, Forensic-Toxic database).

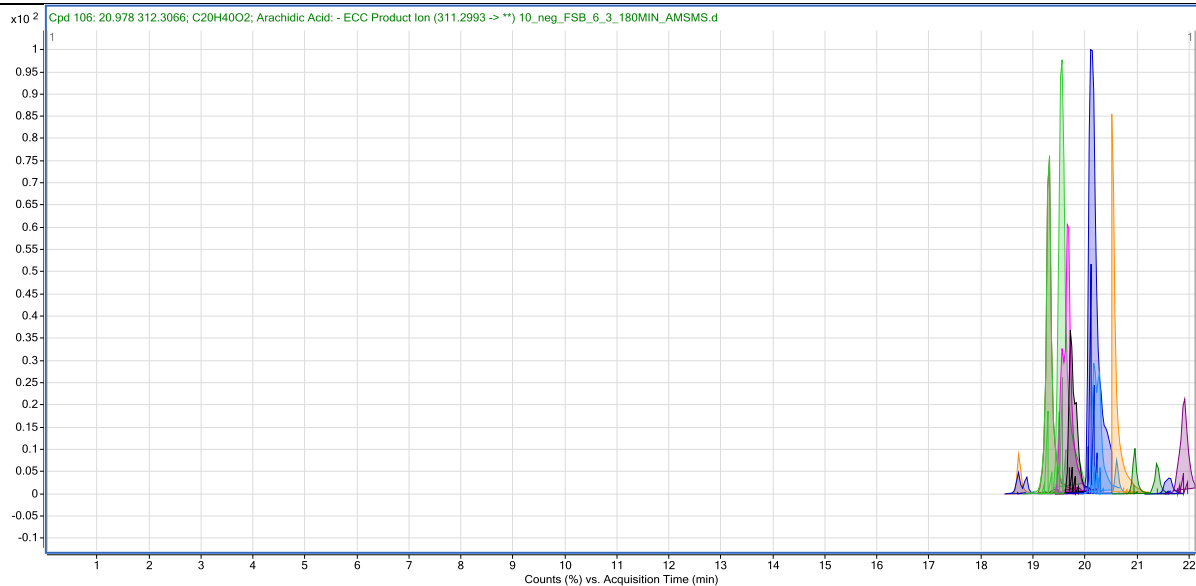
Sljedećom tablicom dan je pregled svih nađenih i potvrđenih razgradnih produkata.

Tablica 10. Pregled nađenih i potvrđenih razgradnih produkata

	Naziv	CAS broj	Masa (DB)	Formula (DB)	Base Peak	Masa	Rezultat	m/z	RT
1	Miristoleinska kiselina	544-64-9	226,1933	C14H26O2	225,1892	226,1965	100	225,1893	18,741
2	13,14-dihidro-prostaglandin F1 α	20592-20-5	358,2719	C20H38O5	357,2646	358,272	95,34	357,2647	19,38
3	Izo-miristinska kiselina	2724-57-4	228,2089	C14H28O2	227,2049	228,2121	100	227,2048	19,508
4	2-heksadecenoična kiselina	929-79-3	254,2246	C16H30O2	253,2204	254,2278	92,91	253,2206	19,538
5	Pentadekanska kiselina	1002-84-2	242,2246	C15H30O2	241,2205	242,2277	99,47	241,2204	19,82
6	Stearolic acid	506-24-1	280,2402	C18H32O2	279,2364	280,2435	99,01	279,2362	19,821
7	Elaidična kiselina	112-79-8	282,2559	C18H34O2	281,2519	282,2593	92,58	281,2521	20,177
8	14(Z)-Eicosenoic Acid		310,2872	C20H38O2	309,284	310,2911	97,08	309,2838	20,659
9	Stearinska kiselina	57-11-4	284,2715	C18H36O2	283,2678	284,275	98,14	283,2677	20,848
10	Behenijska kiselina (dokozenoidna)	112-85-6	340,3341	C22H44O2	339,3304	340,3377	97,29	339,3304	21,438
11	Tricosanoic acid	2433-96-7	354,3498	C23H46O2	353,3461	354,3535	96,04	353,3462	21,596
12	Lignocerinska kiselina	557-59-5	368,3654	C24H48O2	367,3619	368,3692	97,34	367,3619	21,878
13	Isoundecylic acid	25448-24-2	214,1933	C13H26O2	213,1892	214,1965	100	213,1893	18,783
14	Miristinska kiselina	544-63-8	228,2089	C14H28O2	227,2047	228,2121	96,79	227,2048	19,263
15	15-Methyl palmitic acid		270,2559	C17H34O2	269,2521	270,2592	98,93	269,2519	20,238
16	Arahidska kiselina (eikosanoidna)	506-30-9	312,3028	C20H40O2	311,2994	312,3066	97,77	311,2993	20,978

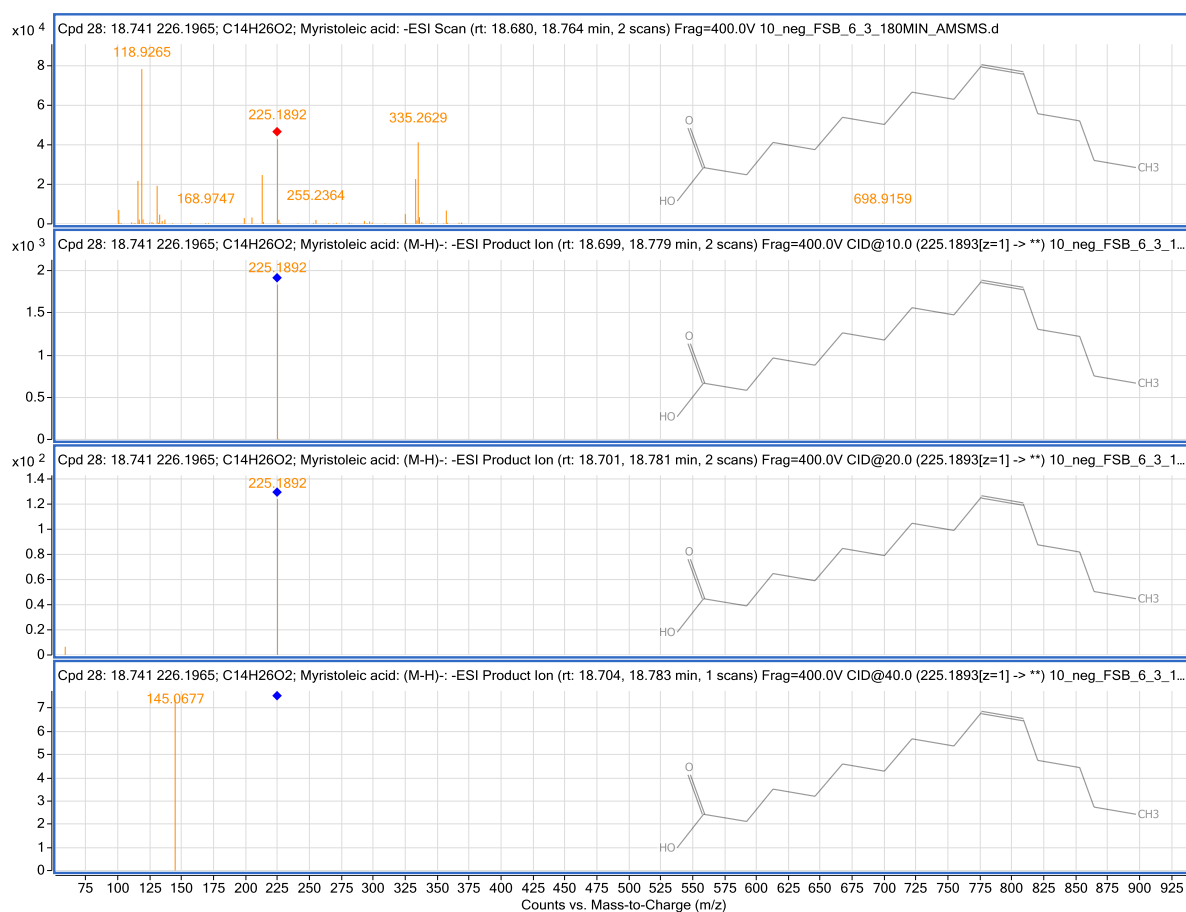
Slika 24 prikazuje ukupni ionski kromatogram, dok slika 25 prikazuje kromatogram svih nađenih i potvrđenih razgradnih produkata.

**Slika 24. Ukupni ionski kromatogram**

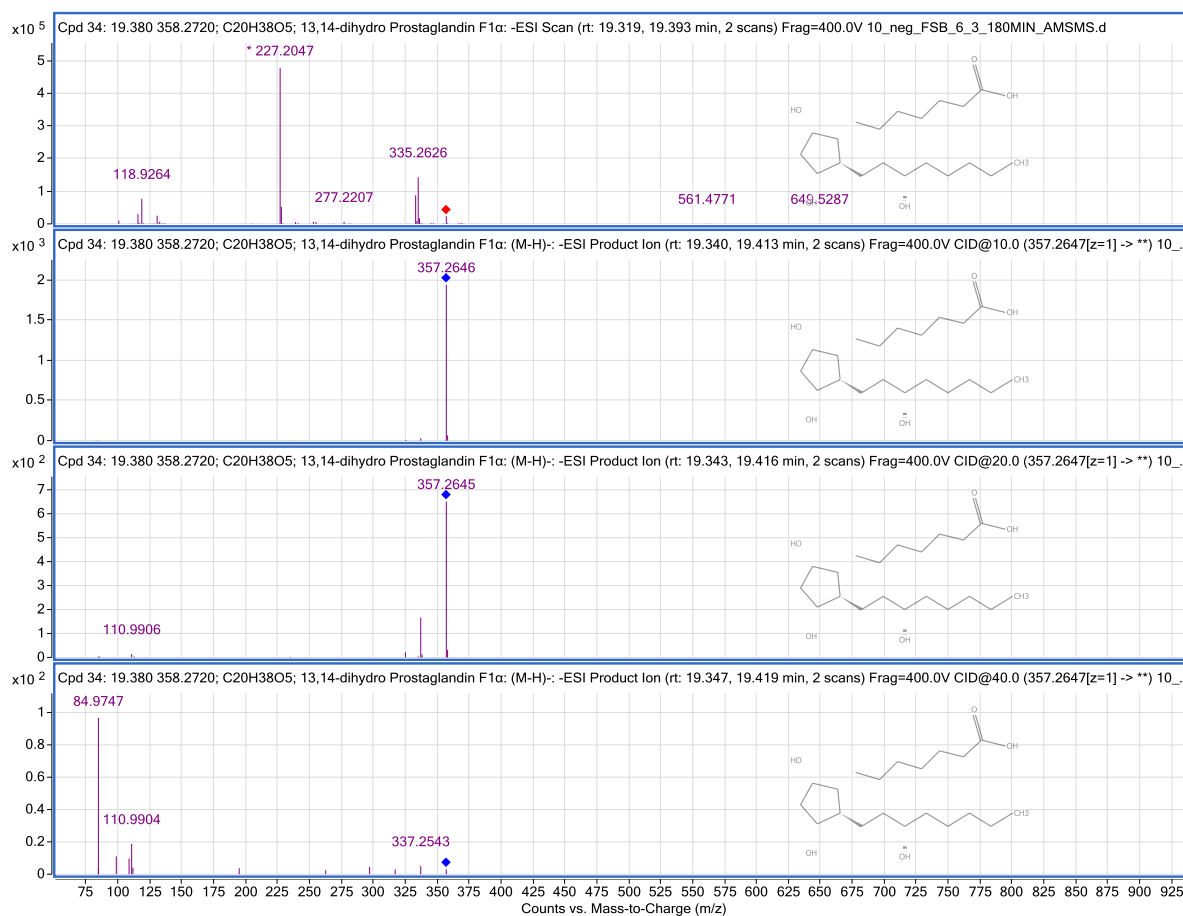


Slika 25. Kromatogram svih nađenih i potvrđenih razgradnih produkata

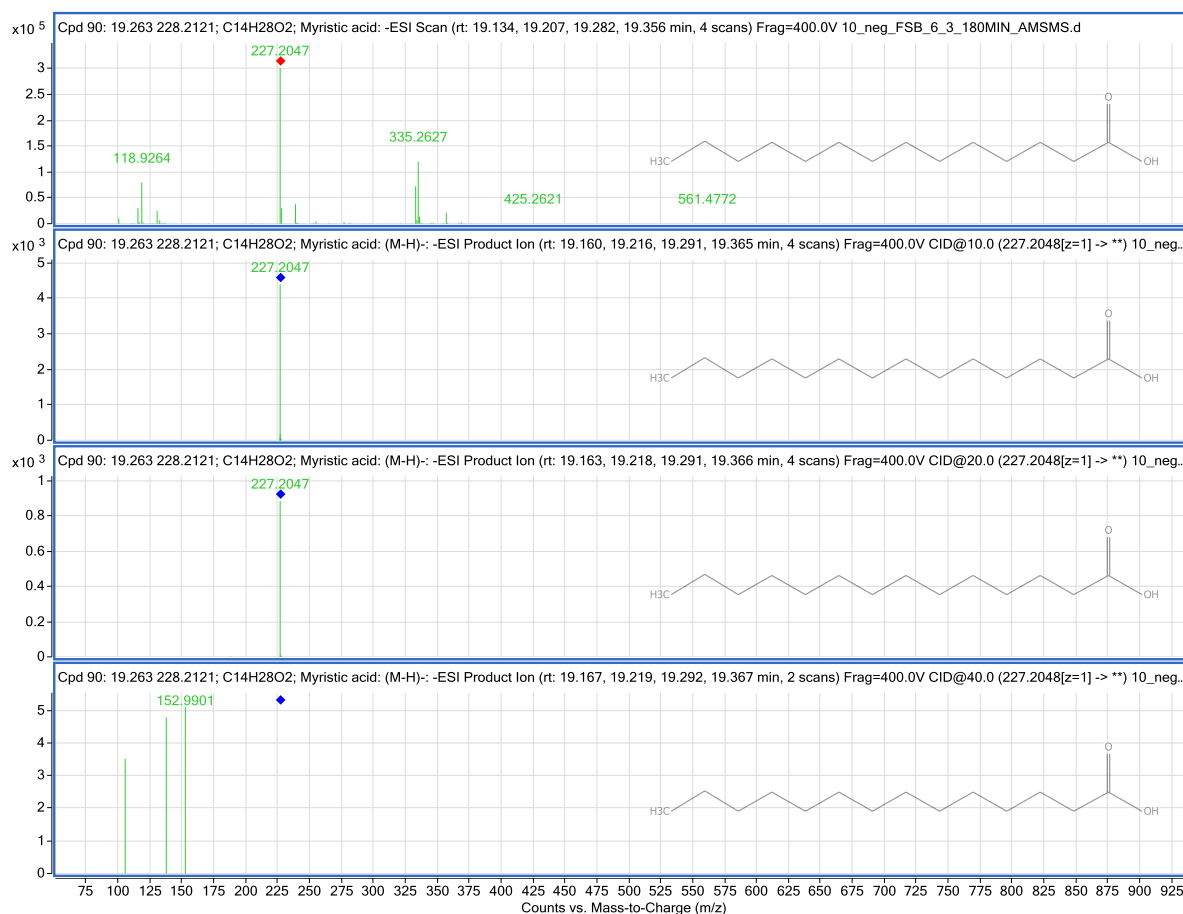
Idućim slikama prikazani su MS/MS spektari tri od šesnaest razgradnih produkata navedenih u tablici 10.



Slika 26. MS/MS spektri miristoleinske kiseline snimljeni pri kolizijskim energijama 10, 20, 40 eV



Slika 27. MS/MS spektri 13,14-dihidro-prostaglandin F1 α snimljeni pri kolizijskim energijama 10, 20, 40 eV

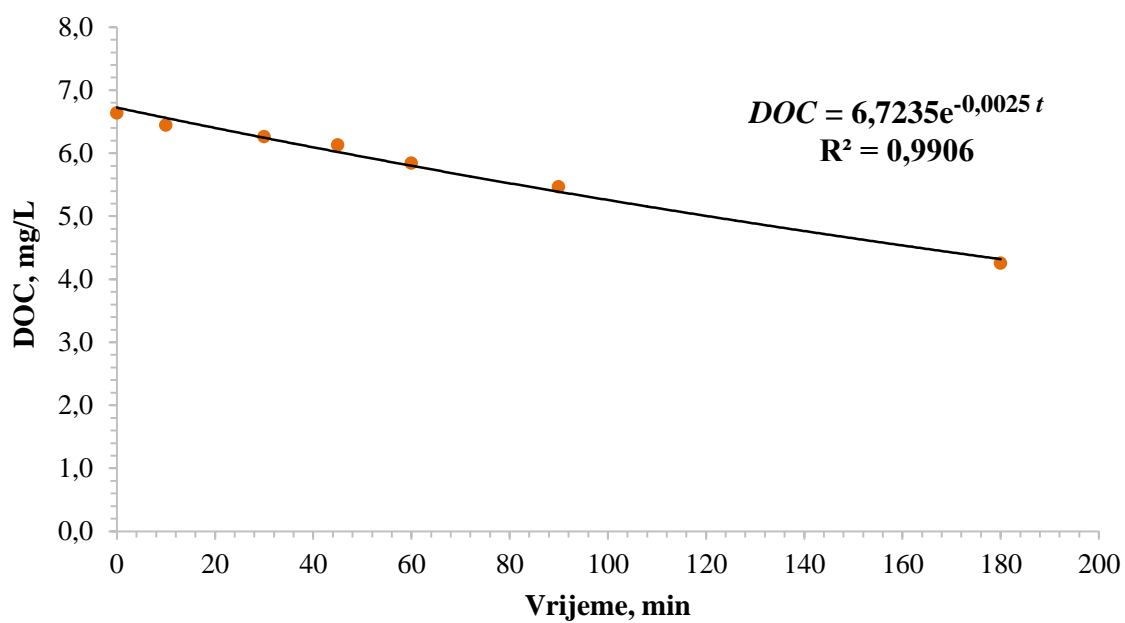


Slika 28. MS/MS spektri miristinska kiselina snimljeni pri kolizijskim energijama 10, 20, 40 eV

7.6 Rezultati potrošnje električne energije E_{EO}

Kinetički pokus u šaržnom načinu rada proveden je radi određivanja konstante brzine reakcije potrebne za izračunavanje vrijednosti E_{EO} . Kinetički pokus provodio se u uvjetima u kojima se postizala najbolja razgradnja prirodnih organskih tvari, mjerena padom sadržaja otopljenog organskog ugljika. Početna koncentracija POT-a iznosila je 6 mg/L, a doza vodikovog peroksida 250 mg/L (7,35 mM).

Rezultati eksperimenta potvrđuju da razgradnja prirodnih organskih tvari UV/H₂O₂ postupkom slijedi kinetiku pseudo-prvog reda uz vrijednost konstante brzine reakcije $k_1' = 0,0025 \text{ min}^{-1}$, kako prikazuje sljedeći dijagram.



Slika 29. Kinetika razgradnje POT-a primjenom UV/H₂O₂ postupka

Stoga, potrošnja električne energije u šaržnom načinu rada iznosi:

$$E_{EO} = 38,4 \frac{P}{V \cdot k'_1} = 38,4 \frac{0,016}{0,105 \cdot 0,0025} = 2340,6 \text{ kWh m}^{-3} \quad (36)$$

8 ZAKLJUČAK

Određivanje optimalnih vrijednosti sadržaja DOC-a i doze H_2O_2 pri kojima se postiže maksimalna razgradnja POT-a u vodi provodilo se primjenom faktorskog plana pokusa i metode odzivne površine.

Za modelnu vodu tj. otopinu SRNOM-a dobila se odzivna funkcija, čija je optimalna vrijednosti bila pri sadržaju DOC-a od oko 8 mg/L te doze H_2O_2 nešto manje od 250 mg/L, što je prikazano dijagramom odzivne površine. Iako se izlaganjem modelne vode UV zračenju uz dodatak H_2O_2 nije ostvarilo potpuno uklanjanje prirodnih organskih tvari, opažene su promjene u strukturi koje se očituju u padu UV apsorbancije pri 254 nm. Dio POT-a koji nije mineraliziran podvrgnut je strukturnim promjenama pri čemu su nastali spojevi manje molekulske mase. Analiza razgradnih produkata primjenom tekućinske kromatografije ultravisoke djelotvornosti vezane na maseni spektrometar visoke razlučivosti s analizatorom vremena leta (UHPLC-Q-TOF-MS) potvrdila je postojanje šesnaest spojeva, uglavnom masnih kiselina.

Procijenjena vrijednost potrošnje električne energije potrebne za smanjenje koncentracije DOC-a za jedan red veličine prilično je visoka ($2340,6 \text{ kWh/m}^3$) i uglavnom posljedica neadekvatnog dizajna eksperimentalnog sustava, pri čemu je očito da se uz ovako niski intenzitet UV svjetiljke ne može očekivati značajnije uklanjanje POT-a. Pri optimiranju UV/ H_2O_2 postupka potrebno je dakle voditi računa o primjeni izvora UV zračenja većeg intenziteta, odnosno alternativnog izvora UV zračenja poput UV LED svjetiljki koje troše manje energije i ne predstavljaju problem prilikom zbrinjavanja na kraju životnog ciklusa.

LITERATURA

- [1] Alan Rodić i Tomislav Gačić, Ispitivanje utjecaja kamenca na intenzitet UV zračenja u reaktoru za dezinfekciju pitke vode. Rad za rektorsku nagradu, FSB, Zagreb, 2010
- [2] KWR Watercycle Research Institute: New concepts of UV/H₂O₂ oxidation. June 2011
- [3] Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80(4): 351-365
- [4] Rezaee, R., Maleki, A., Jafari, A., Mazloomi, S., Zandsalimi, Y., and Mahvi, H. Application of response surface methodology for optimization of natural organic matter degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Journal of environmental health science and engineering*, 2014.
- [5] Juretić, H., Smoljanić, G., Barta, M., Degradation of Natural Organic Matter in Water by Using UV-C/H₂O₂ Process. *The Holistic Approach to Environment* 5(2015)3: p. 135-149
- [6] Benjamin, M. M., 2002. *Water chemistry*. Boston, McGraw-Hill
- [7] Crittenden, J.C., Borchardt, J.H., 2012. *MWH's water treatment: principles and design*. Hoboken, N.J., John Wiley & Sons
- [8] Leenheer, J.A., Croue, J.P., 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 37(1): 18a-26a
- [9] Parsons, S.A., Jefferson, B., Goslan, E.H., Jarvis, P.R., Fearing, D.A., 2004. Natural organic matter - the relationship between character and treatability. *Water Science and Technology: Water Supply* 4(5-6): 43-48
- [10] http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/reports/drinking_water/NOM_Study_August_19_2011.pdf; pristupljeno: 15.11.2016.
- [11] Schulten, H.R., Schnitzer, M., 1993. A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances. *Naturwissenschaften* 80(1): 29-30
- [12] Clark, R.M., Boutin, B.K.: Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water. EPA/600/R-01/110, December 2001

- [13] Parsons, S.D., Jefferson, B., Introduction to potable water treatment processes. 2006, Oxford, Blackwell
- [14] Mohamadshafiee, M.R., Taghavi, L.: Health Effects of Trihalomethanes as Chlorinated Disinfection by Products: A Review Article. International Scholarly and Scientific Research and Innovation 6(8)2012
- [15] Mohajreni, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F.: An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. International Journal of Engineering (IJE) Volume (3): Issue (2)
- [16] James, C.P., Advances oxidation processes for wastewater reuse – removal of micropollutants. School of Applied Science MSc by Research, April 2013
- [17] Narayanasamy, L., and Murugesan, T. Degradation of Alizarin Yellow R using UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process, 2013.
- [18] Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A., Kavanaugh, M.: Advanced Oxidation Processes.
- [19] Parsons, S.D., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. 2004, London, IWA Publishing
- [20] Nur Madihah Bt Yaser, Chemat, F., Rashid, T., Thanabalan, M. Degradation of Aqueous Diethanolamine (DEA) solutions using UV/H₂O₂ Process. Chemical engineering transactions, 2015.
- [21] Neyens, E. i sur., 2003. Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. Journal of Hazardous Materials 98(1-3): p. 91-106
- [22] Wang, G.S., S.T. Hsieh, and C.S. Hong, 2000. Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. Water Research 34(15): p. 3882-3887
- [23] Montgomery, D.C., Runger, G.C.: Applied Statistics and Probability for Engineers, 3rd ed., SAD, 2002
- [24] Wahid, Z., Nadir, N.: Improvement of One Factor at a Time Through Design of Experiments. World Applied Science Journal 21 (Mathematical Applications in Engineering): p. 56-61, 2013
- [25] Cajner, H., Šakić, N., Ćosić, P.:Improvement of Experimental Plans using Multi-Criteria Approach. Tehnički vjesnik 19, 3(2012), p. 601-606
- [26] Montgomery, D.C.: Design and Analysis of Experiments, 8th edition, 2013.

- [27] Gunst, R.F., McDonald, G.C.: Issues Involved in the Choice of Experimental Design Strategies. Department of Statistical Science, Technical Report No. SMU/DS/TR/253, October 1991
- [28] Czitrom, V.: One-Factor-at-a-Time Versus Designed Experiments. The American Statistician, Vol. 53, No. 2, SAD, 1999
- [29] Cajner, H.: Višekriterijsko adaptivno oblikovanje planova pokusa. Doktorski rad, Zagreb, 2011
- [30] Cajner, H.: Planiranje pokusa. Skripta s predavanja, FSB, Zagreb, 2016
- [31] Bradley, N.: The Response Surface Methodology. Master of Science
- [32] <http://www.humicsubstances.org/sources.html>; pristupljeno: 22.11.2016.
- [33] http://www.humicsubstances.org/ro_nom.html; pristupljeno: 26.11.2016.
- [34] Green, N. W., McInnis, D., Hertkorn, N., Maurice, P. A., Perdue, E. M.: Suwannee River Natural Organic Matter: Isolation of the 2R101N Reference Sample by Reverse Osmosis. Environmental Engineering Science, January 2015, 32(1): p.38-44
- [35] Willett, K.L., Hites, R.A., 2000. Chemical actinometry: Using o-nitrobenzaldehyde to measure light intensity in photochemical experiments. Journal of Chemical Education 77(7): 900-902.
- [36] Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C., 1990. Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene. Water Research 24(2): 157-168.
- [37] Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems - (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry 73(4): 627-637.

PRILOZI

I. CD-R disc